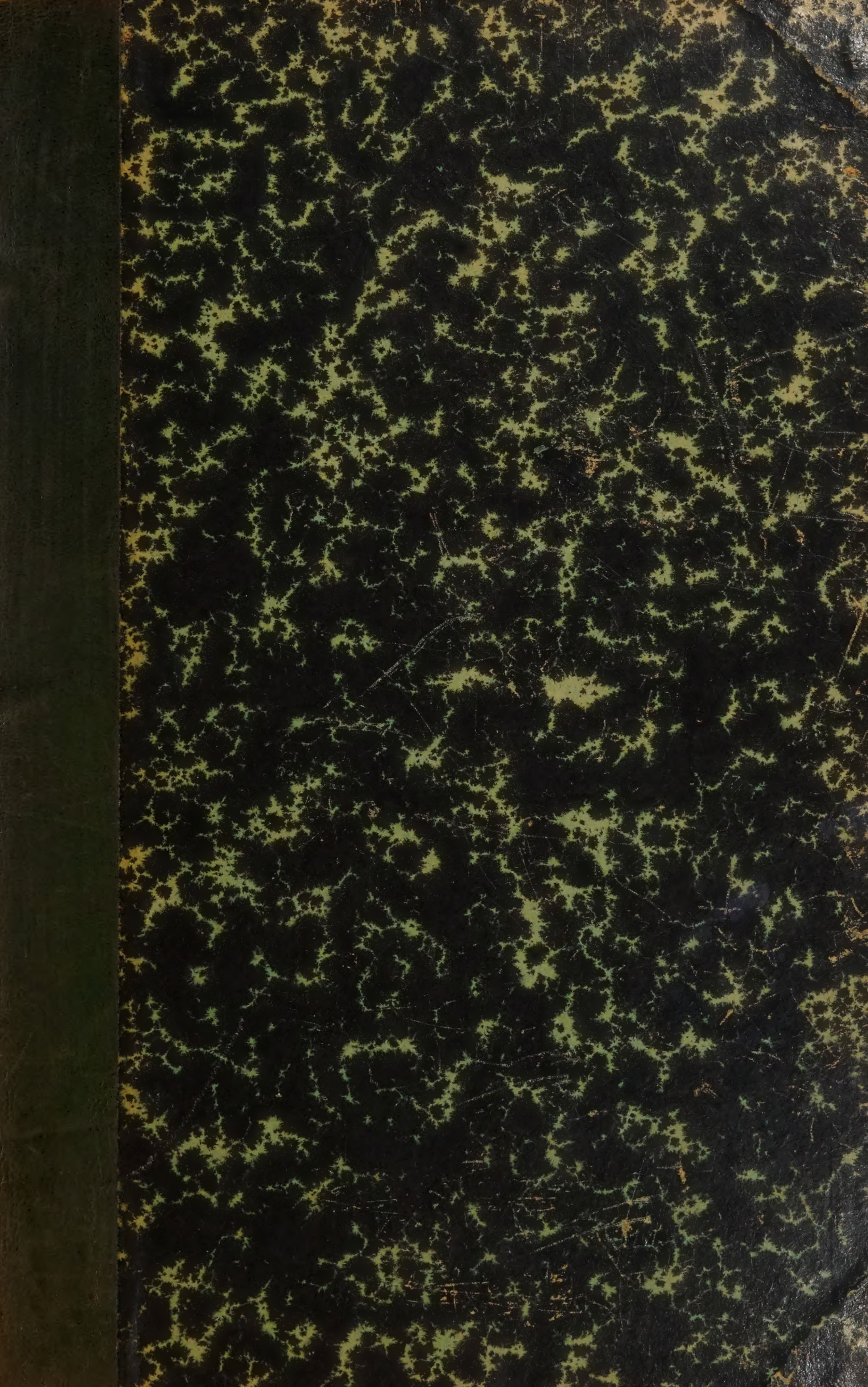
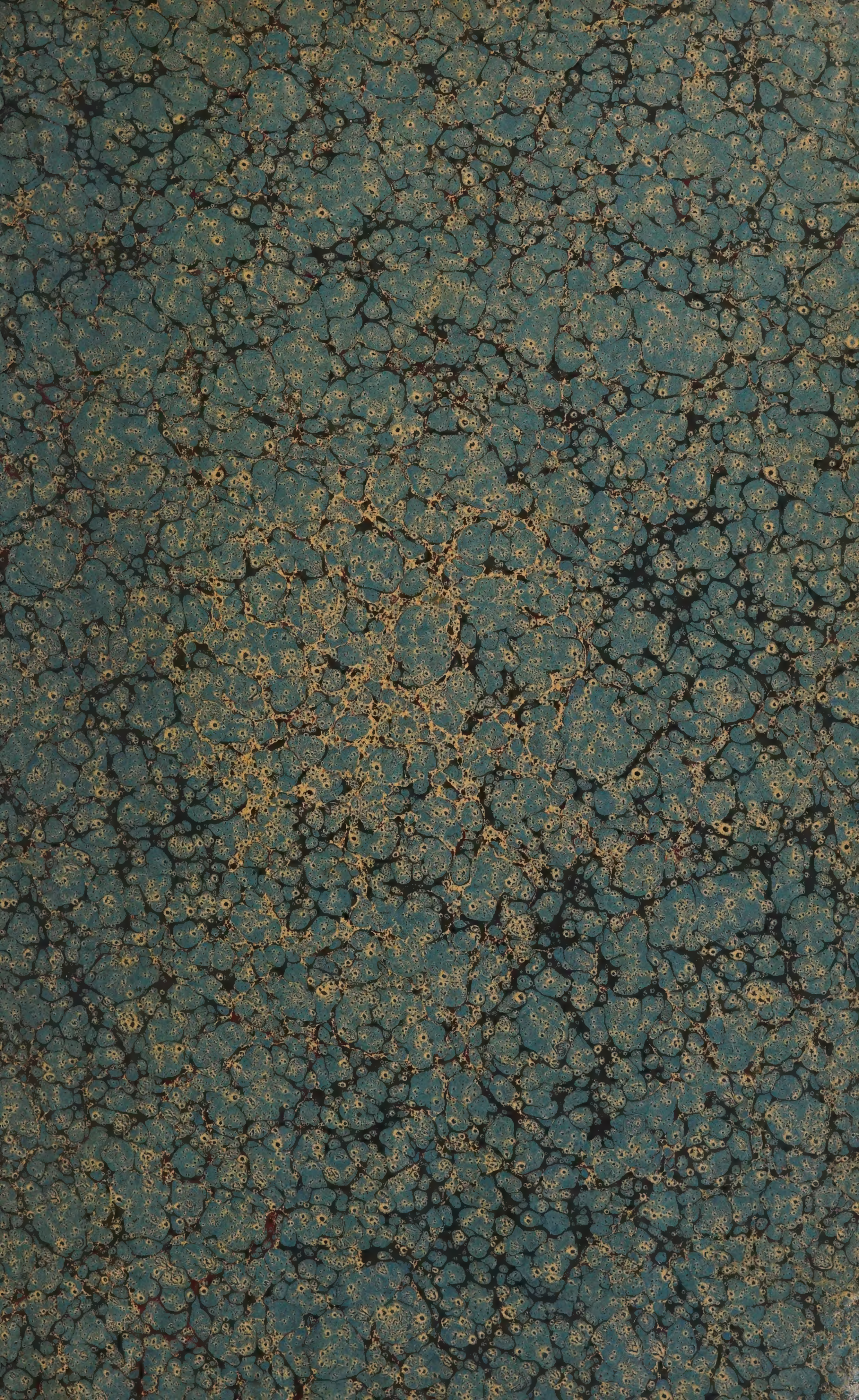




LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

TROISIÈME SÉRIE — TOME XI

VINGT-TROISIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE V[ve] RENOU, MAULDE, ET COCK

144, RUE DE RIVOLI, 144

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte-rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revue des progrès accomplis dans les Sciences mathématiques,
physiques et naturelles

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE
DES ARTS CHIMIQUES

JOURNAL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME VINGT-TROISIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1881

TROISIÈME SÉRIE — TOME XI

PARIS

CHEZ M. QUESNEVILLE, RÉDACTEUR-PROPRIÉTAIRE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

469e Livraison. JANVIER Année 1881

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1881, afin de ne pas éprouver de retard dans la réception du premier numéro de l'année, qui a paru exactement le 1er janvier 1881. Dr Q.

SOMMAIRE

SUR L'ANALYSE DES EAUX

Par MM. Alfred Wanklyn et Th. Chapmann,

Traduit de l'anglais sur la 5e édition de M. A. Wanklyn par M. X. Rocques (1).

Il est un fait aujourd'hui avéré dans la science médicale, c'est que les eaux sont un des moyens de propagation les plus importants des miasmes. Ainsi les eaux ayant reçu les excrétions d'un malade atteint de choléra ou de fièvre typhoïde peuvent communiquer à d'autres personnes la maladie dont elles portent le germe.

Une des premières questions que doit se poser l'hygiéniste est donc celle-ci : « L'eau contient-elle une trop grande quantité de matières organiques ? »

En effet, une faible teneur de principes organiques indique toujours qu'une eau n'a pas été souillée comme il vient d'être dit.

Cette importante question n'est pas la seule que doive envisager l'hygiéniste, il doit égalcment rechercher la nature et la quantité des principes minéraux tenus en solution dans l'eau et s'appliquer principalement à découvrir les poisons métalliques.

Le chimiste est à même de résoudre ces deux questions.

L'examen de la partie organique de l'eau au moyen du dosage de l'ammoniaque permet de poser des conclusions très-nettes. On a, d'ailleurs, un contrôle dans le dosage de la matière organique au moyen de la combustion au permanganate de potasse.

Quant à la partie minérale, on peut sûrement en faire une analyse complète ou un essai rapide et suffisant au point de vue de la salubrité.

Le dosage des matières organiques dans les eaux offre donc une grande importance pour l'hygiéniste. Un chapitre spécial sera consacré à ce sujet, que nous traiterons avec soin.

Le procédé qui a pour base le dosage de l'ammoniaque libre et de l'ammoniaque des matières organiques permet de déceler une partie des matières organiques dans 10,000,000 parties d'eau.

Or, en essayant les eaux naturelles par ce procédé, on trouve que certaines eaux de sources profondes ne contiennent pas la plus petite portion de matières organiques azotées. Ces eaux sont si pures que le chimiste arrive difficilement à préparer de l'eau distillée aussi exempte de matières organiques.

Les eaux de rivière sont loin d'atteindre cette pureté, elles sont chargées d'une quantité très-variable d'ammoniaque ; mais il est toujours possible de fixer une moyenne et un maximum permettant d'admettre que l'eau est ou n'est pas chargée d'impuretés.

Il n'en est plus ainsi lorsqu'on opère sur des eaux de puits ou sur des eaux de rivière mélangées à des eaux d'égouts ou à des eaux vannes ; la quantité de matière organique croît aussitôt dans des proportions qui ne permettent pas de douter de leur mauvaise qualité.

(1) L'ouvrage de MM. Wanklyn et Chapmann nous a paru intéressant à traduire, non-seulement parce qu'il renferme des méthodes d'analyse dont on peut tirer profit, mais encore parce qu'il permet de mettre en comparaison les conclusions que l'on tire généralement, en Angleterre et en France, d'une analyse d'eau. Ce travail se ressent nécessairement du milieu dans lequel et pour lequel il a été produit. Ainsi les auteurs donnent pour les chlorures une limite supérieure que nous considérons comme un peu élevée ; ils ne mentionnent pas la recherche et le dosage des sulfates dans l'essai courant d'une eau, et cependant ces composés doivent figurer parmi les éléments sur lesquels on s'appuie pour conclure à la bonne ou à la mauvaise qualité d'une eau. On sait, en effet, que l'eau séléniteuse amène des affections fort graves des voies intestinales. On trouvera dans la deuxième partie de l'ouvrage certains faits peu étudiés, tels que la combustion des matières organiques azotées dans le passage d'une eau à travers un filtre de charbon. A ces différents points de vue, la traduction que nous avons entreprise, avec l'autorisation des auteurs, nous a paru devoir rendre quelques services aux chimistes qui s'occupent de l'analyse des eaux ou des questions d'hygiène générale.

Les impuretés organiques ne sont pas leurs seuls éléments dangereux; les matières minérales peuvent avoir aussi une action nuisible pour la santé; c'est ainsi, pour citer un exemple extrême, que l'eau de mer est complétement insalubre.

Un examen de l'eau potable devra comprendre la détermination des matières minérales, leur poids total et leur composition.

Une analyse d'eau devra porter sur :

Le résidu solide;
Le chlore,
L'ammoniaque libre et l'ammoniaque des matières albuminoïdes,
La quantité d'oxygène absorbée dans la combustion humide,
Les métaux toxiques.

Après avoir indiqué dans le premier chapitre quelques précautions à prendre pour recueillir les échantillons, nous en consacrerons un autre à chacune de ces recherches.

Comme conclusion de la première partie, nous réunirons dans un dernier chapitre les considérations relatives à la discussion des analyses.

La seconde partie, consacrée aux spécialités, sera particulièrement utile à l'analyste.

Nous y décrirons la marche générale de l'analyse complète du résidu solide. Cette analyse devient, en effet, utile dans le cas de l'examen complet d'une eau, lorsqu'il s'agit, par exemple, de l'alimentation d'une ville.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons réuni les analyses de quelques eaux naturelles faites par les procédés indiqués dans l'ouvrage.

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSE DES EAUX AU POINT DE VUE DE L'HYGIÈNE

I. — *Prise des échantillons d'eau.*

La quantité d'eau nécessaire à une analyse d'eau est d'environ 2 à 3 litres. Pourtant, si l'on ne pouvait en avoir qu'une petite quantité, l'analyse serait encore possible ; dans tous les cas, il faut que les bouteilles soient extrêmement propres.

Ce point est l'un des plus importants; comme on dose des matières qui sont en très-faible quantité, la moindre impureté provenant d'un lavage mal fait de la bouteille conduit aussitôt à des résultats erronés. Il est bon de faire un lavage à l'acide sulfurique concentré, puis de remplir d'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides; on rince alors la bouteille avec de l'eau qu'on veut analyser, puis on remplit.

Si on voulait doser l'alcalinité et l'acide sulfurique, il vaudrait mieux éviter le lavage à l'acide.

La bouteille étant remplie, on la bouche hermétiquement.

On doit éviter l'emploi de toute espèce de lut, soit en farine de graines de lin, en pâte d'amandes, etc. On peut employer sans inconvénient, et cette précaution est même recommandable, la cire à cacheter.

Les échantillons d'eau doivent être gardés au froid et dans l'obscurité jusqu'à l'examen, qui devra, autant que possible, être fait, au plus, quarante-huit heures après la prise de l'échantillon.

Si on veut examiner l'eau d'une rivière ou d'un lac, il sera bon de plonger la bouteille dans l'eau en n'ouvrant qu'au-dessous et à une faible distance de la surface.

On devra également choisir le milieu de la rivière et noter si le temps a été longtemps sec ou pluvieux avant la prise de l'échantillon.

II. — *Résidu solide.*

La détermination de la quantité totale de résidu sec est une opération très-simple. On évapore à sec un volume d'eau déterminé dans une capsule de platine tarée, et le poids

du résidu est noté quand il est resté constant. On opère sur 100 centimètres cubes de liquide.

Quelques chimistes chauffent le résidu à 130 degrés dans l'étuve à air.

On doit peser le résidu très-rapidement car il est souvent déliquescent.

En opérant sur une grande quantité d'eau, on altère davantage les matières organiques; il est donc préférable, pour un résidu, d'opérer avec soin sur une petite quantité.

Le résidu peut être considérable sans que l'eau soit nuisible quand la majeure partie ou la totalité de l'excédant est formée par du carbonate de chaux (1).

On peut faire immédiatement, après la pesée du résidu, un court examen qualitatif avec l'acide chlorhydrique et avoir ainsi une idée de la quantité de carbonate qu'il contient. Cet essai est rapide, et par cela même qu'il peut donner aussitôt une indication utile, il ne doit pas être négligé. Il est également utile, avant de faire l'essai à l'acide chlorhydrique, de vérifier si le résidu est déliquescent ou non (2).

En calcinant avec précaution le résidu, on remarque s'il noircit. On peut aussi prendre le poids du résidu après la calcination, quoique ce poids ait peu d'importance.

En résumé, quand le résidu solide ne dépassse pas $0^{gr}.40$ à $0^{gr}.55$ (3) par litre, il n'y a pas de raisons pour rejeter cette eau des usages domestiques.

III. — *Chlore.*

Il est, en général, dans les eaux potables, en combinaison avec le sodium, quelquefois avec le calcium ou le magnésium.

Pourvu que le chlore ne soit pas en grand excès, il ne peut être nuisible dans les eaux.

Le chlore, en quantité un peu notable, peut indiquer, jusqu'à un certain point, la présence des eaux d'égout. On sait, en effet, que les eaux naturelles sont souvent exemptes de chlore. D'un autre côté, l'urine et les eaux d égout en sont relativement très-chargées.

La méthode est donc tout au moins exclusive et l'on peut dire que l'eau ne contenant qu'une très-faible quantité de chlore n'a pas été souillée d'eau d'égout; c'est un bon critérium de pureté.

Si le chlore indique l'absence de matières animales, en général, il ne peut indiquer la présence des organismes végétaux, que l'on doit aussi éviter rigoureusement dans l'alimentation.

Quoi qu'il en soit, le dosage du chlore n'a pas une importance capitale, car des eaux pures peuvent en contenir une grande quantité, et, même en son absence, la possibilité d'une souillure végétale nécessite encore une étude plus approfondie de l'eau.

Le dosage du chlore pourra rendre des services, par exemple, dans le cas où, étant pressé et les propriétés de l'eau de la localité étant connues, il faut se prononcer sur l'état de pureté des puits.

Ainsi, dans une épidémie de choléra, quand il devient nécessaire de juger l'état des puits, une seule personne peut alors examiner une centaine d'eaux en un jour.

On détermine le chlore dans l'eau par la méthode volumétrique au chromate de potasse.

La réaction est basée sur ce fait que, si l'on verse du nitrate d'argent dans un mélange de chlorure de sodium et de chromate de potasse, le chromate d'argent qui se forme est immédiatement décomposé par le chlorure, et que, lorsque tout le chlore est passé à l'état de chlorure d'argent blanc, il se forme du chromate d'argent rouge.

---

(1) La quantité de bicarbonate de chaux que peut contenir un litre d'eau doit cependant être limitée à $0^{gr}.5$.

(2) Cette remarque a de l'importance; on doit, en effet, rejeter une eau qui renferme du chlorure de cal cium. Or, ce sel rend le résidu déliquescent.

(3) 30 à 40 grains par gallon. Cette limite est à peu près la même que celle admise généralement en France : $0^{gr}.5$ à $0^{gr}.6$ par litre.

Le dosage est aussi net qu'un titrage par le permanganate ; c'est un des titrages volumétriques les plus élégants.

On prépare une solution titrée de nitrate d'argent en dissolvant 4gr.79 de nitrate pur dans un litre d'eau distillée. 1 centimètre cube de cette solution précipite exactement 1 milligramme de chlore.

On a, d'autre part, une liqueur normale de chlorure de sodium saturant volume à volume la liqueur d'argent.

On fait cette liqueur en dissolvant 1gr.648 de sel dans 1 litre d'eau distillée.

On sait donc que 10 centimètres cubes de la liqueur d'argent correspondent à 0.016 de chlorure de sodium ou à 0.010 de chlore.

Cela étant posé, l'essai se fait de la manière suivante :

On introduit 100 centimètres cubes d'eau dans une petite fiole à fond plat, posée sur une surface blanche, on ajoute 2 ou 3 gouttes d'une solution à 5 pour 100 de chromate de potasse de manière que l'eau prenne une faible teinte jaune, puis on agite en versant goutte à goutte la liqueur d'argent placée dans une burette. Chaque goutte de nitrate d'argent forme en tombant un précipité rouge, mais celui-ci disparaît aussitôt et se transforme en chlorure d'argent blanc. L'opération est finie quand la dernière goutte donne un précipité rouge persistant.

Il faut s'assurer à l'avance que le chromate employé ne renferme pas de chlore; dans le commerce, ce sel est généralement assez pur.

On doit s'assurer à l'avance que l'eau n'est pas acide, ainsi que le nitrate d'argent.

On sait, en effet, qu'en présence des acides, le chromate d'argent est dissous, on ne pourrait donc voir la fin de l'opération. Il faut, par conséquent, saturer les liqueurs par une faible quantité de carbonate de magnésie.

L'erreur peut facilement être limitée à 1 dixième de centimètre cube ou même à 0cc.05.

IV. — *Matières organiques.*

La détermination du résidu sec et celle du chlore, décrites dans les chapitres précédents, n'ont qu'une importance secondaire en comparaison de la détermination des matières organiques dans l'eau potable, et c'est surtout à cette dernière que les chimistes doivent donner tous leurs soins.

Le procédé le plus ancien, pour le dosage des matières organiques, était la simple calcination. Le résidu solide obtenu en évaporant un volume d'eau connu est desséché doucement, puis inciníré et de nouveau pesé. La différence entre les deux pesées représente la matière organique.

Cette méthode est très-défectueuse ; la perte par calcination ne donne pas seulement les matières organiques, mais encore l'eau des hydrates salins tels que le sulfate de chaux, une partie de l'acide carbonique du carbonate de chaux, l'acide nitrique et les acides des sels magnésiens, si l'eau en renferme. Il est vrai qu'une partie de ces difficultés était écartée en ajoutant une quantité connue de carbonate de soude, qui donnait la double décomposition avec les sels de magnésie, et en arrosant la cendre avec un peu de carbonate d'ammoniaque, séchant et calcinant de nouveau très-légèrement.

On peut, avec ces précautions, obtenir des résultats assez constants ; mais on ne peut déduire la quantité de matière organique de ce dosage parce qu'il comporte des pertes plus grandes que la matière organique elle-même.

Le procédé qui fut ensuite adopté est celui au permanganate de potasse. On se base sur ce fait que le permanganate de potasse, en solution acide ou légèrement alcaline, oxyde et brûle la matière organique en se changeant en sel de manganèse (sulfate de manganèse, si l'on opère en liqueur sulfurique).

On fait une première liqueur titrée contenant 3gr.96 de permanganate de potasse cristallisé, dans un litre d'eau. Cette liqueur peut céder 1 milligramme d'oxygène par centimètre cube.

Comme type, on a une liqueur d'acide oxalique correspondant volume à volume à la

liqueur précédente. On la prépare en dissolvant 7gr.89 d'acide oxalique, dans un litre d'eau.

Pour essayer les deux liqueurs, on prend 20 centimètres cubes d'acide oxalique qu'on acidule par l'acide sulfurique, et qu'on chauffe à 40° centigrades environ, et on ajoute goutte à goutte le permanganate jusqu'à ce qu'on ait une coloration rose, permanente pendant quelque temps.

On fait ensuite le même essai sur 250 centimètres cubes d'eau ou 500 centimètres cubes à laquelle on a ajouté 25 ou 50 centimètres cubes d'acide sulfurique pur. On chauffe à 80°, on ajoute doucement le permanganate de potasse et on note le nombre de centimètres cubes nécessaires pour amener le liquide à une faible teinte rose. On évalue la matière organique, soit en calculant la quantité d'oxygène nécessaire pour sa combustion, soit en lui donnant l'équivalent de l'acide oxalique.

Les inconvénients de ce procédé sont multiples et on peut lui faire deux objections principales : 1° il est difficile de saisir la fin de l'opération; 2° l'albumine est difficilement attaquée par le permanganate en solution très-étendue.

On peut en partie éviter ces inconvénients en ajoutant à l'eau rendue alcaline par 1 centimètre cube de lessive de potasse, une quantité mesurée de permanganate. On fait bouillir pendant une dizaine de minutes, ce qui permet d'obtenir une combustion plus complète. On laisse refroidir jusqu'à 40 degrés, on rend la liqueur acide en l'additionnant de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, enfin on ajoute un volume d'acide oxalique égal à celui du permanganate employé. Les deux solutions, acide oxalique et permanganate de potasse, se saturant volume à volume, on comprend que si l'eau ne contient pas de matière organique, il n'y aura pas d'acide oxalique en excès; si, au contraire, une certaine quantité de permanganate a été réduite, il restera dans la liqueur une quantité d'acide oxalique correspondant exactement à la quantité de permanganate disparue. Il suffit alors de doser l'acide oxalique en excès au moyen de la liqueur de caméléon.

M. Frankland a proposé pour évaluer la matière organique de doser l'azote du résidu sec, par la méthode ordinaire d'analyse organique. On évapore l'eau à sec et on dose l'azote sur la grille à combustion.

Ce procédé présente de prime abord plusieurs inconvénients : on perd des matières organiques pendant l'évaporation à sec au bain-marie.

L'action nitrique, qui était une source de difficultés dans le procédé par ignition, redevient une cause d'erreurs dans le procédé de MM. Franckland et Armstrong.

Ces chimistes ont alors proposé de chasser l'acide nitrique en ajoutant à l'eau de l'acide sulfurique. Il est vrai qu'on détruit ainsi les nitrates, mais l'altération des matières organiques est alors bien plus profonde.

La petite quantité de matière organique rend encore l'opération plus délicate et plus difficile. Aussi, pour ces différentes causes, le procédé Franckland et Armstrong s'est peu répandu.

Les procédés ci-dessus, qui présentent au chimiste une foule de difficultés et d'incertitudes, peuvent être avantageusement remplacés par celui à l'ammoniaque que nous avons indiqué.

Cette méthode consiste à brûler la matière organique au sein même de l'eau, à recueillir les produits d'oxydation de la matière organique azotée et titrer l'ammoniaque qui se dégage.

On dose l'ammoniaque libre et celle provenant de la combustion des matières albuminoïdes.

Le procédé à l'ammoniaque comme celui au permanganate, et comme toute méthode exacte pour le dosage des matières organiques, est opéré sur l'eau elle-même sans concentration ni évaporation préalable.

L'ammoniaque dégagée est mesurée au moyen de son réactif le plus délicat, le réactif de Nessler.

On détruit les matières organiques par le permanganate de potasse en présence d'un grand excès de potasse caustique.

Voici les détails de l'opération :

Sont nécessaires pour faire l'analyse :

1° Le réactif de Nessler;

2° Une solution étendue d'ammoniaque;

3° Une solution étendue de permanganate de potasse;

4° Carbonate de soude;

5° Eau distillée;

6° Un appareil distillatoire formé d'une cornue et d'un tube de Liebig;

7° Des cylindres pour le réactif de Nessler;

8° Des flacons gradués;

9° Une pipette pour le réactif de Nessler;

10° Une burette graduée.

1° *Le réactif de Nessler* est une solution d'iodure de potassium saturée de periodure de mercure rendue faiblement alcaline avec de la potasse ou de la soude.

Pour le préparer, on prend 35 grammes d'iodure de potassium, 13 grammes de bichlorure de mercure et environ 800 centimètres cubes d'eau, on dissout à l'ébullition et en agitant.

Afin de s'assurer que la solution est saturée, on ajoute à froid une solution concentrée de bichlorure de mercure et on agite doucement jusqu'à ce que l'on ait un précipité rouge permanent; on obtient ainsi une solution qu'il suffit de rendre alcaline.

Pour cela on ajoute 160 grammes de potasse caustique ou 120 grammes de soude, puis on amène le volume à un litre.

Afin de rendre le réactif très-sensible, on ajoute encore une ou deux gouttes de la solution de bichlorure de mercure, on agite et on laisse déposer.

Ainsi préparé, le réactif de Nessler a une teinte jaunâtre. Parfaitement blanc, il n'est généralement pas aussi sensible ; on doit, dans ce cas, y ajouter un peu de solution saturée de chlorure mercurique.

Pour essayer le réactif, on en met environ 1 centimètre cube dans une solution très-étendue d'ammoniaque (contenant environ 0^{mgr}.05 d'ammoniaque dans 50 centimètres cubes d'eau); il devra se produire une teinte jaune brun.

Le réactif de Nessler est gardé dans des flacons bien bouchés; au fur et à mesure des besoins on en met dans une petite fiole qui sert aux essais courants.

2° *Solution étendue d'ammoniaque.* — Il sera bon d'avoir deux solutions ammoniacales, la plus riche se prépare en dissolvant 3^{gr}.15 de chlorhydrate d'ammoniaque dans un litre d'eau distillée. On se sert du chlorhydrate fibreux du commerce préalablement séché.

Cette solution contient un milligramme d'ammoniaque dans 1 centimètre cube de solution.

La solution faible d'ammoniaque s'obtient en étendant la solution concentrée de 99 fois son volume d'eau; elle contient donc $^1/_{100}$ de milligramme d'ammoniaque par centimètre cube, c'est elle que l'on emploie généralement.

3° *La solution de permanganate de potasse* est faite en dissolvant 8 grammes de permanganate de potasse cristallisé et 200 grammes de potasse caustique dans environ 800 centimètres cubes d'eau ; on fait bouillir quelque temps pour chasser toute trace d'ammoniaque ou de matière organique nitrée, puis, après refroidissement, on amène le volume à un litre.

Pour une analyse, on prend 50 centimètres cubes de cette solution ; cette quantité contient 0^{gr}.4 de permanganate et 10 grammes de potasse.

4° *Carbonate de soude.* — Pour faire la solution saturée de carbonate de soude, on peut se servir de carbonate séché et pur afin de neutraliser l'eau quand celle-ci est acide. On dose ainsi l'ammoniaque dans une eau acide.

5° *Eau distillée.* — On doit se la procurer bien pure pour faire les différentes solutions ammoniacales, laver les appareils, etc. Elle doit être parfaitement exempte d'ammoniaque; dans 100 centimètres cubes il ne doit pas y avoir $0^{mg}.005$ d'ammoniaque.

Le chimiste doit la préparer lui-même en distillant une bonne eau de rivière ou de source et ne recueillant que les portions moyennes de la distillation.

6° On monte un appareil distillateur avec une cornue tubulée de 1,200 à 1,400 centimètres cubes dont on effile le col, celui-ci est relié au moyen d'un simple tube de caoutchouc à un condensateur de Liébig de 60 centimètres de long.

7° Il faut de six à douze cylindres pour le réactif de Nessler. Ces cylindres sont des éprouvettes de 17 centimètres de haut sur 4 centimètres de diamètre et portant un trait de jauge de 50 centimètres cubes.

8° Il sera bon d'avoir une série d'éprouvettes jaugées employées exclusivement aux essais d'eaux.

9° La pipette servant à prendre le réactif de Nessler sera un simple tube portant un trait de jauge à 2 centimètres cubes.

Il est nécessaire quand on entreprend une série d'analyses d'eaux au point de vue hygiénique, de disposer une place spéciale, et de ne faire servir les instruments que l'on y emploie à aucun autre usage.

Avant de commencer une opération, on s'assure de la propreté absolue de l'appareil distillatoire; on sait, en effet, que les vases qui restent exposés à l'air sont sujets à absorber des traces d'ammoniaque; aussi, faut-il toujours les rincer immédiatement avant de s'en servir; on lavera à l'eau ordinaire, puis une ou deux fois à l'eau pure.

Les phases de l'opération sont les suivantes :

L'appareil bien propre étant en place, on verse dans la cornue au moyen d'un entonnoir 500 centimètres cubes d'eau exactement mesurés; on ferme la tubulure et on chauffe assez rapidement après avoir eu soin de faire passer un courant d'eau dans le réfrigérant, et de placer un cylindre de Nessler à l'extrémité du tube de Liebig.

On recueille les 50 premiers centimètres cubes et on les met de côté pour les essayer comme il sera dit plus loin.

On continue à chauffer pour concentrer l'eau et l'on rejette les 150 centimètres cubes qui passent ensuite.

On éteint alors le feu, et il ne reste dans la cornue que 300 centimètres cubes.

Quand l'eau est refroidie, on ajoute 50 centimètres cubes de la solution de potasse et de permanganate, on agite et on distille de nouveau en recueillant trois fois de suite dans des vases différents, 50 centimètres cubes de liquide chaque fois, puis on arrête l'opération.

On a donc ainsi quatre solutions renfermant : la première l'ammoniaque libre de l'eau, et les trois autres l'ammoniaque des matières albuminoïdes. Il ne reste plus alors qu'à titrer ces différentes liqueurs au moyen du réactif de Nessler.

Titrage des solutions ammoniacales au moyen du réactif de Nessler. — Si on ajoute à une solution ammoniacale suffisamment étendue du réactif de Nessler, il se développe une coloration brune plus ou moins foncée suivant que la liqueur contient plus ou moins d'ammoniaque.

A la solution d'ammoniaque libre de l'eau, c'est-à-dire au cylindre de Nessler contenant les 50 premiers centimètres cubes recueillis, on ajoute 2 centimètres cube de réactif de Nessler, on agite et on observe une coloration brune. En l'absence d'ammoniaque, la liqueur resterait légèrement jaunâtre. Dans un autre cylindre on introduit un volume connu de la solution titrée et faible d'ammoniaque, on l'amène à 50 centimètres cubes et on l'additionne de 2 centimètres cubes de réactif de Nessler. Puis on ajoute de la solution ammoniacale étendue placée dans une burette jusqu'à ce que la coloration soit identique dans les deux vases; on a soin, pour bien juger de l'égalité des teintes, de placer les deux cylindres sur une plaque de porcelaine bien blanche.

Arrivé à égalité de teinte, on est certain que les deux cylindres contiennent la même quantité d'ammoniaque ; or, on sait exactement la quantité d'ammoniaque ajoutée dans l'essai comparatif, il suffit pour cela de lire sur la burette le nombre de centimètres cubes employés, chaque centimètre cube contenant $^1/_{100}$ de milligramme, on peut aisément calculer la quantité d'ammoniaque contenue dans les 50 centimètres cubes à essayer.

On répète l'opération sur les autres parties contenant l'ammoniaque des matières organiques.

Nous avons reconnu qu'on pouvait n'essayer que les 50 premiers centimètres cubes et rejeter les 150 suivants; nous avons remarqué que les $^3/_4$ de l'ammoniaque libre passaient dans les 50 premiers centimètres cubes ; il suffit donc au nombre obtenu d'ajouter $^1/_5$ pour obtenir la totalité de l'ammoniaque libre.

Pour trouver l'ammoniaque des matières albuminoïdes, il est nécessaire d'essayer séparément chacune des parties de la distillation.

L'exemple suivant montre l'ensemble des calculs :

Nombres trouvés avec 500 centimètres cubes d'eau :

	mgr.
Ammoniaque libre	0.010
Correction	0.003
	0.013

Ammoniaque des matières albuminoïdes :

		mgr.
1	50 centimètres cubes	0.035
2	—	0.015
3	—	0.000
		0.050

Donc pour 1 litre :

	mgr
Ammoniaque libre	0.026
— des matières albuminoïdes	0.100

En essayant ainsi un grand nombre d'eaux potables, on est arrivé aux observations suivantes :

1° Les eaux de source profonde (ayant par conséquent subi une filtration naturelle plus parfaite) sont souvent si pures qu'elles ne contiennent pas plus de $0^{mg}.01$ d'ammoniaque par litre, et au maximum 0.05 (à moins que cette eau ne soit mélangée à celle de sources superficielles).

2° Les eaux filtrées livrées par les Compagnies contiennent de $0^{mg}.05$ à 0.10 d'ammoniaque des matières albuminoïdes par litre. Quand la filtration est bien faite, on arrive environ à $0^{mg}.05$.

Si la quantité d'ammoniaque dépassait $0^{mg}.10$, la filtration serait mauvaise.

Toutes les fois que la quantité de cette ammoniaque dépasse $0^{mg}.10$ à $0^{mg}.15$, on pourra dire que l'eau est mauvaise à boire, car on a presque toujours constaté la propagation des diarrhées par son absorption.

Une grande quantité d'ammoniaque libre dans une eau prouve presque toujours la présence de l'urine. En effet, ce liquide contient beaucoup d'urée qui donne par fermentation du carbonate d'ammoniaque.

Dans ce cas, on doit trouver dans l'eau un excès de chlorures.

La présence des matières organiques végétales sera indiquée par l'absence presque complète de chlorures, une faible quantité d'ammoniaque libre, mais une grande richesse en ammoniaque des matières organiques.

Il pourra même arriver souvent, quand on essayera des eaux semblables, que le liquide recueilli à l'extrémité du récipient soit trop riche en ammoniaque, et que le réactif de Nessler y produise un précipité. Dans ce cas, on devra étendre ce liquide d'une quantité connue et ramener ensuite par le calcul au volume primitif.

Quand on essaie des eaux que l'on sait très-impures, il est bon de n'en prendre que 100 centimètres cubes. Généralement dans ce cas il faut saturer, au préalable, l'eau par une petite quantité de carbonate de soude pur.

Remarque. — Le réactif de Nessler étant d'une sensibilité extrême, puisqu'il peut déceler 0.5/100 de milligramme, les analyses peuvent être faites à la rigueur sur 100 centimètres cubes d'eau, si on opère avec le plus grand soin et qu'on ait l'habitude du procédé.

On opère comme suit :

1° L'appareil ayant été nettoyé, on l'essaye avec 100 centimètres cubes d'eau potable et 10 centimètres cubes de la solution de permanganate ;

2° On nettoie de nouveau, on introduit 100 centimètres cubes, on en distille 10, on jette les 30 centimètres cubes qui passent ensuite, on interrompt la distillation pour ajouter après refroidissement 10 centimètres cubes de la solution de permanganate, et on distille tant que les 10 centimètres cubes recueillis indiquent de l'ammoniaque.

On a dans ce cas de petits cylindres de Nessler de 10 centimètres de haut sur 1.5, et on traite l'eau par 0.5 seulement de réactif.

En se rapportant principalement à la teinte des ménisques, l'opérateur pourra facilement distinguer 1/1000 de 2/1000 de milligramme d'ammoniaque

V. — *Dosage des matières organiques par la combustion, au moyen du permanganate de potasse* (1).

Le procédé de dosage sur lequel nous venons de nous étendre dans le chapitre précédent, n'indique au chimiste que la teneur de l'eau en matières azotées. Il sera bon dans l'essai d'une eau de contrôler les résultats obtenus précédemment en recherchant la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler la matière organique.

Le premier procédé qui se présente alors est celui au permanganate ; malheureusement, ce procédé, tel qu'il est indiqué, ne donne que des indications très-inexactes. M. Franckland ayant, en effet, essayé l'action du permanganate sur des solutions étendues de matières organiques, a constaté que la combustion se faisait avec une très-grande lenteur, ainsi qu'on peut en juger par le tableau suivant :

Nom de la substance (solution contenant 3 centigrammes par litre).	Oxygène absorbé. pendant six heures.	Oxygène nécessaire pour effectuer la combustion complète.
Gomme arabique	0.35	35.5
Sucre de canne	0.15	33.7
Amidon	0.30	33.5

Ainsi donc, on n'a pas réussi même au bout de six heures à faire absorber à la matière la centième partie de l'oxygène qu'elle peut absorber. Quoique les nombres ci-dessus soient probablement un peu exagérés, il est certain que le procédé au permanganate est vicieux. Néanmoins, en se plaçant dans de meilleures conditions et en opérant pour tous les essais d'une manière identique, on peut arriver à un contrôle utile et satisfaisant.

Pour faire l'opération, on prépare les liqueurs titrées suivantes :

1° Solution de permanganate de potasse faite de telle façon que 1 centimètre cube peut céder à la matière organique 1 milligramme d'oxygène (3gr.96 de permanganate par litre) ;

2° Solution de protosulfate de fer saturant volume à volume la liqueur précédente ;

3° Solution de potasse caustique ;

4° Acide sulfurique dilué.

L'opération est conduite comme suit :

On prend un litre d'eau que l'on additionne de 5 centimètres cubes de la solution de

(1) Le procédé a été breveté.

potasse caustique et de 5 centimètres cubes de la solution de permanganate, très-exactement mesurés, puis on chasse assez rapidement par distillation 900 centimètres cubes d'eau.

On peut alors admettre que par cette concentration en présence d'un excès de permanganate, la matière organique est bien brûlée.

Le liquide de la cornue présente alors une couleur rosée; on le laisse refroidir jusqu'à 40 degrés environ, et on ajoute 10 centimètres cubes de la solution d'acide sulfurique et 5 centimètres cubes de la solution réductrice de fer; le liquide devient aussitôt incolore et on peut titrer très-exactement l'excès de fer au minimum par le permanganate de potasse.

En retranchant de 5 centimètres cubes la quantité de permanganate qu'il a fallu employer dans ce dernier essai, on aura la quantité de permanganate qui a été primitivement réduite par la matière organique.

Si l'on a des eaux de très-mauvaise qualité, on observe souvent la décoloration complète des 5 centimètres cubes de permanganate; dans ce cas on en ajoute une quantité suffisante pour qu'il en reste toujours un excès.

Les exemples suivants donneront une idée des nombres obtenus par ce procédé :

	Oxygène consommé par litre d'eau.
	mgr
Eau soigneusement distillée....	0.14
Eau distillée	0.32
Eau filtrée	0.48

On peut dire, d'une manière générale, qu'une eau très-pure absorbe moins de $0^{mgr}.5$ d'oxygène par litre; qu'une eau potable en absorbe de 2 à 3 milligrammes par litre et que les eaux souillées et impures dépassent de beaucoup ces quantités.

VI. — *Métaux toxiques.*

Pour qu'une eau soit potable, il faut qu'elle soit complètement exempte de métaux toxiques : plomb, cuivre, zinc, etc. Il faut également que la quantité de fer ne soit pas trop grande. La recherche des métaux forme donc une partie importante de l'analyse d'une eau au point de vue hygiénique.

Les principaux métaux à rechercher, sont : le plomb, le cuivre, le fer, le manganèse, le chrôme, etc.

Nous allons, d'abord, exposer un moyen commode et assez précis permettant de reconnaître si une eau est chargée de métaux toxiques, et qui, dans le cas de l'affirmative, permet d'en déterminer la quantité.

On se base pour cela sur ce fait, que le plomb, le cuivre, etc., donnent par l'hydrogène sulfuré et en liqueur légèrement acide, un sulfure noir qui ne se précipite qu'à la longue quand le métal est en très-petite quantité, mais qui colore le liquide en brun plus ou moins foncé suivant la quantité du toxique.

M. Miller indiqua l'un des premiers cette méthode d'analyse qui offre des garanties suffisantes dans le cas qui nous occupe.

On opère de la manière suivante :

1° *Recherche du cuivre, du plomb et du fer.* — On commence par préparer trois solutions, l'une d'un sel de plomb, l'autre d'un sel de cuivre, et la troisième, d'un sel de fer; ces trois liqueurs contenant chacune 1 milligramme de métal par centimètre cube.

Pour cela on dissout séparément, dans un litre d'eau :

Acétate de plomb cristallisé	$1^{gr}.66$
Sulfate de cuivre cristallisé	$3^{gr}.93$
Protosulfate de fer cristallisé	$4^{gr}.96$

Pour rechercher la quantité de fer, on prend 100 centimètres cubes d'eau qu'on place dans une capsule de porcelaine bien blanche et on y place une baguette de verre qui a

été préalablement trempée dans du sulfhydrate d'ammoniaque. Si l'eau ne contient pas de traces de fer, la liqueur reste incolore ou prend une légère teinte jaune. Si la quantité de fer est très-minime, il se développe au bout de quelque temps une coloration verdâtre. Enfin, si la quantité de fer est notable, il se produit une teinte noire. Il ne reste plus alors qu'à reproduire comparativement la même coloration avec la liqueur titrée de fer, en opérant comme pour le dosage de l'ammoniaque par le réactif de Nessler.

Pour la recherche du plomb et du cuivre, on rend l'eau ayant servi dans l'essai précédent faiblement acide par l'acide chlorhydrique ; le sulfure de fer se dissout et la liqueur ne doit garder aucune coloration brunâtre.

Une bonne eau potable ne doit pas contenir plus de 0,0015, à 0,003 de fer par litre et moins de 1 milligramme de plomb ou de cuivre par litre. Il n'est généralement pas nécessaire de rechercher si la coloration noire produite par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide est due à du plomb ou à du cuivre ; la présence de ces deux métaux amenant aussi bien l'un que l'autre le rejet de l'eau.

Si l'on avait à faire un examen plus approfondi de la partie minérale, il faudrait évaporer 4 ou 5 litres d'eau dans une capsule de porcelaine.

Baryum. — Ce métal ne peut exister dans une eau contenant des sulfates. Pour le rechercher, on concentre l'eau et on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique qui devra donner un précipité ou un trouble.

Zinc. — Se trouvera en évaporant un grand volume d'eau; reprenant par de l'acide chlorhydrique, saturant par la soude et ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque qui donnera du sulfure de zinc blanc.

Manganèse. — On peut rencontrer ce métal dans les eaux qui avoisinent des blanchisseries, par exemple.

En petite quantité, il est probablement sans mauvaise influence sur la santé, néanmoins il est bon de signaler sa présence quand l'eau en contient.

On le trouve de la manière suivante :

On concentre une grande quantité d'eau, on la neutralise avec précaution par l'acide chlorhydrique et on la traite par un peu d'eau oxygénée. La formation d'un précipité brun de peroxyde de manganèse est le signe de la présence de ce métal.

Comme contrôle, on peut essayer ce précipité en le fondant avec du carbonate de soude et un peu de nitre, il se forme du manganate de soude vert caractéristique.

Chrome. — Les composés du chrome étant très-dangereux, il importe de rechercher ce métal si l'on a quelque indice de sa présence.

On prend un grand volume d'eau qu'on évapore à sec; on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique et on fait bouillir la liqueur avec un excès d'ammoniaque qui précipite l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer.

Si ce précipité contient du chrome, on doit obtenir, en fondant avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude, le chromate jaune caractéristique.

Recherche spéciale du cuivre. — Les essais précédemment décrits ont montré si l'eau contenait du cuivre ou du plomb, sans indiquer lequel de ces deux métaux existait dans l'eau. On peut le rechercher de la manière suivante :

On évapore à sec un volume d'eau exactement mesuré, on reprend par l'acide chlorhydrique et on ajoute de l'ammoniaque qui donne avec les sels de cuivre la coloration bleue bien connue. On filtre et on peut doser par colorimétrie la quantité de cuivre contenue dans la liqueur. Si l'on ne cherche pas à doser le cuivre, mais à en constater sûrement la présence, on chasse l'excès d'ammoniaque par ébullition, puis on ajoute une goutte de ferrocyanure de potassium qui donnera naissance au ferrocyanure de cuivre rouge. Ce dernier essai est extrêmement délicat.

Dans un cas ordinaire, la recherche du plomb, du cuivre et du fer suffira mais l'examen d'une eau potable ne sera complet que lorsqu'on aura recherché les métaux toxiques.

Pour faire comprendre l'importance de cette partie de l'analyse, il suffira de rappeler l'empoisonnement de plusieurs membres de la famille d'Orléans à Claremont.

Les symptômes de l'intoxication par le plomb furent très-nets et l'analyse démontra dans l'eau, la présence de 0gr.014 de plomb par litre.

La recherche des métaux ne doit jamais être négligée quand il s'agit de l'alimentation d'une ville par exemple, parce qu'il est facile de se débarrasser des impuretés organiques, tandis qu'on ne peut facilement enlever les métaux.

VII. — *Exposition des résultats. — Conclusions à tirer de l'analyse.*

Si l'on se reporte à ce qui a été dit plus haut, on verra qu'une analyse d'eau au point de vue de l'hygiène comprend :

1° Le dosage de l'extrait sec ;

2° — du chlore ;

3° — de l'ammoniaque libre ;

4° — — organique

5° La recherche des métaux.

Ces résultats étant réunis, il reste à conclure si l'eau est bonne ou non pour les usages domestiques :

1° Si l'eau contient plus de 0gr.55 (1) d'extrait sec, par litre, elle doit être rejetée.

2° L'eau peut renfermer 0gr.07 à 0gr.15 (2) de chlore par litre, sans qu'elle doive être rejetée pour ce seul fait ; on doit cependant alors examiner avec soin les autres données;

3° Si l'eau contient 0mg.01 d'ammoniaque albuminoïde par litre, elle peut passer pour organiquement pure.

Si l'ammoniaque albuminoïde atteint 0mg.02, ou moins de 0mg.05, que le chlore et l'ammoniaque libre soient en petite quantité, l'eau entre encore dans la classe des eaux très-pures.

Quand l'ammoniaque des matières albuminoïdes atteint 0mg.05, alors l'ammoniaque libre prend une grande importance dans le calcul, et une eau contenant cette quantité d'ammoniaque albuminoïde (0mg.05 par litre) en même temps qu'une grande quantité d'ammoniaque libre, devra être rejetée ou tout au moins examinée plus attentivement.

En l'absence d'ammoniaque libre, on peut laisser passer une eau renfermant moins de 0mg.10 d'ammoniaque albuminoïde.

A partir de 0mg.15 d'ammoniaque albuminoïde par litre, l'eau doit être rejetée absolument.

Si la matière organique atteint une proportion élevée, la présence du chlore démontrera en général la présence de matières animales. En l'absence du chlore, au contraire, on pourra penser que la souillure est due à des végétaux.

Donc, au point de vue des matières azotées, on peut diviser les eaux en trois classes :

1° Eaux extrêmement pures (à ce point de vue) contenant moins de 0mg.05 d'ammoniaque albuminoïde.

Cette classe comprend les eaux distillées soigneusement préparées, les eaux bien filtrées, les eaux de sources profondes. On peut quelquefois, mais assez rarement, ranger dans cette classe une eau de rivière non filtrée.

2° Eaux potables ordinaires, contenant de 0mg.05 à 0mg.10 d'ammoniaque albuminoïde;

3° Eaux impures à partir de 0mg.10 d'ammoniaque albuminoïde (1).

---

(1) 40 grains par gallon.

(2) 5 à 10 grains par gallon.

(3) Les conclusions que l'on tire généralement en France des résultats de l'analyse d'une eau sont les suivantes :

1° On doit considérer comme non potable une eau renfermant 0gr.5 à 0gr.6 de matières solides par litre ;

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSES SPÉCIALES

I. — *Poids spécifique des eaux naturelles.*

Les eaux naturelles étant des solutions variables de différents sels doivent présenter naturellement des poids spécifiques divers.

Ordinairement la différence entre les poids spécifiques de deux eaux alimentaires est si faible qu'on ne peut la déterminer que difficilement par les moyens ordinaires, et il faut alors avoir recours à des moyens spéciaux.

La densité est peu utile dans la plupart des cas, mais il se peut faire que dans une circonstance particulière on en puisse tirer quelque information.

Pour se rendre compte du peu d'importance que cette question présente à cause des erreurs qu'elle entraîne, il suffit de comparer entre elles les densités de trois eaux contenant :

A............	0gr.285	de résidu	par litre.
B............	0gr.029	—	—
C............	0gr.000	—	—

Or en négligeant le volume du sel dissous, on arrive par le calcul à :

	Densité.
A............	1.00030
B............	1.00004
C............	1.00000

Les différences ne portent donc ici que sur la quatrième et la cinquième décimale, et ce sont les différences maximum puisque nous avons supposé nul le volume du sel dissous

Comme on le sait, la méthode du flacon ne peut conduire exactement à cette approximation et l'incertitude résultant toujours des différences de température et des corrections qui en résultent, entache d'erreur les résultats.

Il est bon, lorsqu'on prend la densité, d'amener l'eau pure et l'eau à essayer à la même température en les plongeant toutes deux dans un grand vase rempli d'eau; il est alors presque inutile de ramener à 15 degrés.

En opérant ainsi, nous avons obtenu les résultats suivants à 18 degrés centigrades :

	Densité.
A............	1.00041
B............	1.00020
C............	1.00000

Il existe, comme on le voit, une différence assez notable entre ces nombres donnés par l'expérience et ceux calculés précédemment.

Cette différence tient peut-être à la présence dans l'eau de gaz dissous qui en augmentent la densité.

2° Lorsque la quantité de sulfate de chaux que renferme une eau atteint 0gr.2 par litre, cette eau doit-être considérée comme nuisible. La limite inférieure peut être fixée pour ce sel à 0gr.15.

3° Une eau potable contient en général de 0.003 à 0.015 de chlorures. Cependant une eau peut en renfermer une plus grande quantité, pourvu que ceux-ci soient formés de sels alcalins. La présence d'une quantité même très-faible de chlorure de calcium doit entraîner le rejet de l'eau;

4° Pour être potable, une eau ne doit pas renfermer plus de 5 milligrammes de matière organique par litre, et cette matière organique ne doit point être azotée;

5° A partir de 10 milligrammes d'ammoniaque par litre, on doit considérer une eau comme malsaine ;

6° Enfin, il ne doit point y avoir dans l'eau de métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, ou leur quantité doit-être inférieure à 1 milligramme par litre.

Ainsi, par exemple, on a :

	Densité.
Eau distillée....................	1.00000
Eau chargée d'acide carbonique...	1.00024

L'acide carbonique se dissout dans l'eau en augmentant le volume de celle-ci. L'eau pouvant contenir environ 2 grammes d'acide carbonique, la densité du liquide, en supposant le changement du volume nul, serait 1,00200.

La densité peut acquérir de l'importance dans le cas particulier des eaux de puits souillées par des corps légers tels que l'alcool, la benzine, des hydrocarbures, etc.

Il suffit, dans ce cas, de distiller un grand volume d'eau, de recueillir les premières portions du liquide distillé et de prendre sa densité, on peut reconnaître ainsi des traces d'alcool, d'acétone, etc.

II. — *Résidu solide d'une eau. — Partie soluble et partie insoluble dans l'eau. — Alcalinité.*

Quand on voudra examiner la partie saline d'une eau, on devra opérer sur un litre au moins.

L'évaporation est menée doucement dans une capsule de platine ; on chauffe le résidu à 150 degrés, on laisse refroidir, puis on pèse. On a, de la sorte, le poids de l'extrait.

On reprend le résidu par de l'eau bouillante et on filtre.

La partie soluble dans l'eau est évaporée à sec dans une capsule de platine tarée. On sèche à 150 degrés et on pèse. On obtient ainsi les principes solubles, et, par différence, les principes insolubles. On peut, d'ailleurs, peser directement ces derniers en calcinant avec précaution le filtre séché, arrosant les cendres avec un peu de carbonate d'ammoniaque, calcinant légèrement et pesant.

Les cendres solubles sont principalement formées de sels alcalins, de sels de magnésie et de sulfate de chaux.

Le résidu insoluble contient le carbonate de chaux, et il est souvent formé exclusivement de ce sel.

De ce qu'on ne trouve pas de carbonate de magnésie dans le résidu insoluble, on ne peut conclure qu'il n'existait pas dans l'eau du bicarbonate de magnésie. Il se passe, en effet, pendant l'évaporation à sec, une double décomposition entre les sels de chaux et de magnésie. Si l'on mélange des sels de chaux et du bicarbonate de magnésie et que l'on évapore la solution à sec, on trouvera, en reprenant par l'eau, du carbonate de chaux dans le résidu insoluble et des sels de magnésie en solution.

Et l'on peut poser en thèse générale :

Si le résidu contient moins d'acide carbonique qu'il n'en faut pour saturer la chaux, tout l'acide carbonique restera dans le résidu insoluble à l'état de sel de chaux.

Et si le résidu contient plus d'acide carbonique que n'en peut saturer la chaux, le résidu insoluble contiendra toute la chaux à l'état de carbonate.

Outre le carbonate de chaux, le résidu insoluble contient le peu de silice que l'on trouve dans l'eau. On peut y rencontrer aussi des traces d'alumine, de phosphate d'alumine, de peroxyde de fer et de phosphate de chaux.

On pourra également trouver du carbonate de magnésie dans le cas où la chaux serait en trop petite quantité pour saturer l'acide carbonique.

Quand une eau contient du sulfate et du carbonate de chaux, on séparera facilement ces deux sels en employant 100 centimètres cubes d'eau en quatre ou cinq fois. Si, pourtant, il y avait plus de $0^{gr}.2$ de sulfate de chaux par litre, la quantité d'eau nécessaire pour en dissoudre la totalité devrait être augmentée en proportion.

Alcalinité de l'eau. — L'eau est rendue alcaline par la chaux et la magnésie qui s'y trouvent à l'état carbonaté.

On mesure cette alcalinité au moyen d'une solution acide parfaitement titrée.

La seule difficulté qui se présente est le choix d'un réactif indicateur commode. Le tournesol, à cause de ses virages en présence de l'acide carbonique, présente, dans ce

cas, beaucoup d incertitude, et il n'est, d'ailleurs, pas assez sensible pour permettre d'opérer sur l'eau elle-même sans concentration préalable (1).

M. Mohr a beaucoup amélioré le procédé en substituant la cochenille au tournesol, et, grâce à ce chimiste, l'opération est des plus simples et des plus exactes.

On prépare la solution de cochenille en pulvérisant de la cochenille séchée du commerce et la mettant pendant quelque temps en digestion avec de l'eau chaude. On ajoute un peu d'alcool à la solution, on filtre, et le liquide filtré peut aussitôt servir à faire des essais.

On a, pour faire la neutralisation, une solution normale décime d'acide sulfurique, c'est-à-dire une solution renfermant $4^{gr}.9$ d'acide sulfurique monohydraté par litre.

On sait donc que 2 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à 10 milligrammes de carbonate de chaux.

L'opération se fait à froid; on place un litre d'eau dans un vase incolore, on ajoute à l'eau quelques gouttes de cochenille, puis on verse l'acide sulfurique placé dans une burette jusqu'à ce que la couleur violet rouge devienne jaune.

Les avantages de la cochenille sont les suivants :

Elle n'est pas affectée par la présence de l'acide carbonique, ce qui permet d'opérer à froid et de ne pas s'inquiéter du dégagement de ce gaz.

Elle est extrêmement délicate, et comme elle passe du violet rouge au jaune brun, on peut facilement apprécier une petite quantité de carbonate de chaux.

Il est évident que la quantité de cochenille employée dans un titrage n'a point d'importance, les indications étant également sensibles, que la couleur soit faible ou qu'elle soit relativement forte.

Si l'on exprime le résultat que l'on a obtenu par l'alcalinité en carbonate de chaux, on verra que ce nombre est presque identique au résidu insoluble dans l'eau.

Ainsi, par exemple, l'eau de la Tamise donne les résultats suiuvants :

Résidu sec insoluble dans l'eau...............	$0^{gr}.187$	par litre.
— soluble —	$0^{gr}.087$	—
Alcalinité (exprimée en carbonate de chaux)...	$0^{gr}.182$	—

La différence qui existe entre les deux nombres et qui est très-faible est due à une faible quantité de silice et de phosphates.

Cette concordance ne sera troublée que dans le cas où la partie soluble du résidu salin serait alcaline. C'est ce qui arriverait, par exemple, si l'eau contenait du carbonate de soude en excès.

On pourra donc conclure à la présence du carbonate de soude dans l'eau toutes les fois que le nombre donné par l'alcalinité sera plus élevé que celui donné par le résidu salin insoluble,

On aura, d'ailleurs, une vérification possible par le titrage alcalimétrique du résidu soluble dans l'eau.

III. — *Dureté de l'eau.*

Une eau est dure ou douce suivant qu'elle contient une plus ou moins grande quantité de sels calcaires et magnésiens en solution.

La dureté d'une eau est un des points les plus intéressants à constater au point de vue de l'hygiène parce qu'il est avéré que les eaux calcaires amènent des désordres intestinaux plus ou moins graves.

On reconnaît qu'une eau est dure lorsqu'il faut beaucoup de savon pour y produire une mousse persistante; elle est douce dans le cas contraire. Le savon est, en effet,

(1) On peut employer avantageusement une solution d'auréosine. Ce réactif est jaune rougeâtre ; il a une belle fluorescence verte sur alcali, et cette fluorescence disparaît aussitôt que la liqueur devient acide. L'acide carbonique n'agit point sur lui comme il le fait avec la phtaléine du phénol.

décomposé en présence des sels de chaux et de magnésie; il se forme un sel gras calcique insoluble.

Si donc on ajoute avec précaution une solution de savon à une eau calcaire, il ne se formera de mousse persistante que lorsque toute la chaux aura été précipitée.

M. Clark, qui employa cette méthode, enregistra la dureté d'une eau, non pas en notant la quantité de solution de savon employée pour produire la mousse, mais en calculant à combien de carbonate de chaux correspond cette quantité.

Nous préférons employer la simple indication de la quantité de liquide employée en se servant toujours de la même liqueur de savon, c'est-à-dire une liqueur faite de telle sorte que 1 centimètre cube corresponde exactement à 1 milligramme de carbonate de chaux.

L'essai se fait dans un flacon quelconque ayant une capacité d'environ 200 centimètres cubes dans lequel on met 100 centimètres cubes d'eau. La solution de savon est ajoutée goutte à goutte, et après chaque addition on agite vivement la fiole de manière à former la mousse s'il y a un excès de savon. Lorsque la mousse est produite, on la laisse reposer pendant cinq minutes, elle doit persister pendant ce temps.

Il est bon, en pratique, de faire un premier essai approximatif et de répéter ensuite l'opération en allant avec précaution. On a soin, pour les calculs, de retrancher une division de la quantité de savon employée, cette quantité étant nécessaire pour produire une mousse persistante dans de l'eau pure.

La solution étendue de savon est facilement préparée en prenant le savon de Marseille dont la composition est constante (60 pour 100 de savon); on dissout 10 grammes de ce savon dans un litre d'alcool étendu (35 pour 100 d'alcool environ) en ayant soin de rendre la solution bien complète.

On peut vérifier cette liqueur en prenant une solution neutre de chlorure de calcium. On prépare celle-ci en dissolvant 1 gramme de carbonate de chaux pur dans l'acide chlorhydrique, neutralisant par l'ammoniaque et amenant le volume à 1 litre. Cette liqueur devra correspondre volume à volume à celle de savon.

L'essai direct d'une eau mentionné plus haut donne la totalité des sels calcaires, que ceux-ci soient à l'état de bicarbonate, de sulfates ou de chlorures. Il est donc évident que si l'on fait bouillir l'eau, le bicarbonate de chaux se décomposant à l'ébullition, il ne restera plus en solution que les autres sels calcaires qu'on pourra doser par un nouvel essai.

Le degré de l'eau avant ébullition s'appelle degré temporaire, le degré de l'eau après ébullition s'appelle degré permanent; cette distinction présente peu d'importance, aussi ne nous y arrêterons-nous pas.

Les essais à la liqueur de savon permettent de voir si une eau contient de la magnésie. Pour cela, on ajoute environ $^1/_2$ gramme d'oxalate d'ammoniaque à 500 centimètres cubes d'eau, on agite et on filtre au bout de quelque temps; on ajoute dans la liqueur filtrée quelques cristaux d'oxalate pour s'assurer de la précipitation complète, puis on fait l'essai ordinaire sur cette liqueur filtrée en employant 100 centimètres cubes. Si cette liqueur exige plus d'une division de savon, il y a de la magnésie et on peut doser celle-ci en opérant avec soin.

La présence dans l'eau d'une grande quantité dé sels alcalins ne donne pas de dureté à l'eau, mais tend, au contraire, à faire mousser celle-ci plus facilement. Ainsi une solution très-concentrée de sulfate de soude exige moins d'une division de savon pour mousser abondamment, tandis qu'il faut une division complète pour faire mousser l'eau douce.

Lorsque ces solutions alcalines sont fort étendues, l'action qu'elles exercent sur le savon est tout à fait nulle, et une liqueur contenant, par exemple, 1 ou 2 grammes d'oxalate d'ammoniaque par litre n'aura pas d'influence sensible sur la production de la mousse.

La chaux et la magnésie agissent un peu différemment sur la solution de savon. La chaux forme immédiatement des sels gras insolubles, et, même en faisant l'essai très-rapidement, tous les sels de chaux sont précipités quand la mousse persistante apparaît. La magnésie agit moins vite; la formation des sels gras exige un certain laps de temps et il est nécessaire de faire l'opération moins rapidement.

En dosant la magnésie par cette méthode, il faut remarquer un fait curieux : c'est que la précipitation complète d'une certaine quantité de magnésie exige une fois et demi autant de savon que la précipitation complète d'une quantité équivalente de chaux. Si l'on a, par exemple, une eau renfermant $0^{gr}.060$ de carbonate de magnésie par litre, cette quantité correspondant à 0.074 de carbonate de chaux, il devrait falloir $7^{cc}.14$ de liqueur de savon pour précipiter toute la magnésie. Or, en ajoutant 7^{cc} et agitant on a de la mousse, mais, en laissant reposer, cette mousse disparaît facilement et l'on constate que, pour obtenir la mousse persistante, il faut employer $10^{cc}.5$, chiffre égal à une fois et demie 7.14.

En tenant compte de ces différentes particularités, le chimiste dosera facilement la magnésie dans un temps très-court, ce qui sera un grand avantage si l'on songe aux difficultés que présente ce dosage et au temps qu'il demande.

La solution titrée de savon ne se conserve pas indéfiniment ; à la longue, elle laisse déposer un précipité et diminue de force.

Il est donc absolument nécessaire de vérifier cette liqueur de temps en temps afin de la ramener à son titre normal.

IV. — *Analyse quantitative générale du résidu d'une eau*

Pour faire l'analyse complète des principes solides d'une eau, il faut opérer sur le résidu d'au moins 1 litre d'eau. On évapore 1 ou 2 litres d'eau préalablement filtrée, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore à sec, puis on chauffe le résidu à 100 degrés pendant quelque temps. On reprend ce résidu par environ 50 centimètres cubes d'eau. Il reste un léger résidu de silice que l'on reçoit sur un petit filtre de papier Berzélius, on lave la capsule à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis on fait deux ou trois lavages du filtre avec de l'eau pure, on sèche le précipité, on le calcine et on le pèse. Le filtratum est rendu alcalin par de l'ammoniaque qui précipite l'alumine, l'oxyde de fer, l'acide phosphorique et un peu de chaux lorsque la quantite d'acide phosphorique est un peu forte, ce qui arrive rarement. On filtre, lave, sèche et calcine le précipité et on note son poids.

Le filtratum est traité par 1 gramme d'oxalate d'ammoniaque pur cristallisé. On laisse reposer douze heures le précipité d'oxalate de chaux. On le filtre ensuite à 50 degrés, on lave avec de l'eau à la même température. Pour peser la chaux, le meilleur procédé consiste à chauffer l'oxalate au rouge blanc pendant une demi-heure ; on obtient de la chaux vive.

Si l'on n'a point de moufle que l'on puisse chauffer à cette température, on calcine doucement le précipité, puis on l'arrose avec du carbonate d'ammoniaque et on chauffe de nouveau doucement.

La liqueur filtrée contient la magnésie. On la concentre de manière à l'amener à un petit volume et on l'additionne d'ammoniaque et de phosphate de soude. Après avoir laissé reposer douze heures, on filtre à froid, on lave avec de l'eau ammoniacale en ayant soin de détacher avec une barbe de plume les cristaux fixés sur les parois du vase de Bohême et en n'employant que la plus faible quantité possible d'eau de lavage. On calcine le précipité et on pèse le pyrophosphate de magnésie.

On obtient donc ainsi :

Silice, phosphates de fer et d'alumine, chaux, magnésie.

Le dosage des alcalis doit être fait sur une nouvelle quantité d'eau. On évapore à sec 1 litre d'eau en présence d'un excès de baryte. On reprend par l'eau, on filtre et on lave bien. La liqueur contient donc un excès de baryte, un peu de chaux et les sels alcalins à l'état de nitrates et de chlorures.

On fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite la chaux et la baryte, on fait bouillir pour détruire les bicarbonates et on filtre. La liqueur filtrée est concentrée, additionnée d'une goutte d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine. On triple avec de

l'alcool le volume de la liqueur et on ne recueille le chloroplatinate qu'après un repos de douze heures (1). La liqueur filtrée qui contient la soude avec un excès de chlorure de platine est évaporée en présence d'acide sulfurique, on calcine, ce qui donne du platine métallique et du sulfate de soude que l'on peut dissoudre, évaporer et peser.

Sulfates. — Le dosage de l'acide sulfurique s'effectue sur 200 à 300 centimètres cubes avec la plus grande exactitude en formant du sulfate de baryte. On prend 200 à 300 centimètres cubes d'eau que l'on rend chlorhydrique et que l'on additionne de chlorure de baryum, on laisse reposer pendant douze heures et on filtre sur du bon papier Berzélius, on lave à l'eau bouillante, on calcine et on pèse.

Chlore. — Le dosage du chlore s'effectue par le procédé au chromate de potasse qui a été décrit dans la première partie.

Nitrates. — On dose les nitrates dans l'eau en réduisant par l'aluminium en présence d'un excès d'alcali caustique; il se forme, dans ces conditions, de l'ammoniaque que l'on peut doser par le réactif de Nessler.

L'opération se fait de la manière suivante :

On prépare une lessive de soude caustique entièrement exempte de nitrates, et le meilleur moyen de la préparer consiste à faire agir 2 grammes de sodium sur 100 centimètres cubes d'eau distillée.

On place dans un ballon 100 centimètres cubes d'eau et on y ajoute un égal volume de la solution de soude et une quantité d'aluminium plus grande que celle pouvant se dissoudre pendant l'opération. On abandonne le tout pendant plusieurs heures, ensuite on distille comme pour le dosage de l'ammoniaque et on essaie le liquide distillé au moyen du réactif de Nessler. Cette méthode donne de bons résultats.

Les nitrates et les nitrites ont été regardés, à tort, comme pouvant servir à mesurer le degré d'impureté d'une eau. Se basant sur ce fait que les composés nitrés qu'une eau souillée contient se changent en nitrates par l'oxydation, quelques chimistes proposèrent de doser simplement les nitrates (en faisant une correction pour les nitrates de l'eau de pluie). On devait obtenir ainsi la mesure du mélange d'une eau pure avec une eau d'égout.

Mais on doit remarquer que si les nitrates sont fournis par l'oxydation des matières organiques, il s'en trouve souvent aussi dans les couches géologiques traversées par les eaux. Les eaux de source gazeuse qui ne contiennent aucune matière organique sont souvent fort chargées en nitrates. D'un autre côté, l'acte de la végétation dans les rivières ou dans les lacs a pour effet d'enlever les nitrates.

En résumé, la présence ou l'abondance des nitrates ne prouve pas la souillure par des eaux d'égout, et l'absence des nitrates ne prouve pas la pureté de l'eau.

Iodates, bromates et chlorates. — Ces corps peuvent exister à l'état de traces dans les eaux naturelles et pouront être recherchés.

En effet, dans une eau bien aérée, les iodures peuvent facilement passer à l'état d'iodates ou de periodates. Quant aux bromures et aux chlorures, ils sont bien moins facilement oxydés.

Pour faire le dosage, on réduit par l'acide sulfureux en liqueur acide, ce qui donne des iodures que l'on dose par les procédés indiqués.

Phosphates. — Comme on l'a déjà vu plus haut, l'acide phosphorique se trouve en totalité dans le précipité obtenu avec l'ammoniaque. Pour le doser, on redissout ce précipité dans un peu d'acide chlorhydrique, la solution est additionnée de quelques gouttes de perchlorure de fer, puis neutralisée presque complétement avec de l'ammoniaque et enfin additionnée d'un léger excès d'acétate d'ammoniaque. On obtient, de cette manière, un précipité contenant du phosphate de fer et d'alumine et exempt de chaux et de magné-

(1) On peut craindre, dans ce cas, d'avoir des nitrates qui sont mal précipités par le chlorure de platine. Dans le cas d'une eau contenant des nitrates, il vaudrait mieux transformer, suivant la méthode générale, tous les sels en sulfate en traitant le résidu sec par de l'acide sulfurique et chauffant.

sie. Le précipité sera lavé et dissous dans un peu d'acide tartrique. La solution tartrique, additionnée d'un excès d'ammoniaque et de sulfate de magnésie, laissera déposer du phosphate ammoniaco-magnésien. Ce dernier, recueilli après deux ou trois jours de repos, est pesé de la manière habituelle.

Quand on veut doser exactement l'acide phosphorique, il faut opérer sur plusieurs litres d'eau (4 ou 5 litres), car on n'en trouve généralement que des traces à cause de l'insolubilité du phosphate de chaux.

Mode de représentation des résultats. — Le mode de représentation des résultats de l'analyse des substances minérales dissoutes dans l'eau a une certaine importance. La méthode qui a été le plus généralement adoptée consiste a indiquer à la suite l'une de l'autre les quantités de chaque oxyde et les quantités de chaque acide contenues dans une quantité donnée d'eau. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle ne laisse aucune place à l'aléatoire et se borne à l'indication pure et simple des faits. Il est évident qu'avec cette méthode on ne pourra croire semblables deux eaux différentes et réciproquement. Mais, d'un autre côté, il manque dans ce mode de représentation la trace de certains faits importants que l'analyse a indiqués.

C'est ainsi qu'on ne voit point si le résidu est neutre, alcalin ou acide.

Il nous semblerait préférable de revenir à l'ancienne méthode, en raisonnant de la manière suivante dans le cas qui nous occupe :

Lorsqu'une solution ne renferme qu'un acide et qu'une base, il n'y a pas d'équivoque et l'on sait qu'on a affaire à une solution d'un seul composé salin.

Quand on a deux sels en présence, mais que l'un de ces sels domine de beaucoup, on peut considérer l'autre sel comme une impureté du premier.

A ce point de vue, on peut dire que les eaux sont des solutions impures de bicarbonate de chaux ou de sel marin. On pourrait représenter commodément et suffisamment la composition d'une eau en divisant le résidu en salin en partie soluble dans l'eau et partie insoluble. On considèrerait cette dernière comme du carbonate de chaux impur et la première comme du chlorure de sodium ou du sulfate de chaux impurs.

V. — *Des gaz et des vapeurs dissous dans l'eau.*

L'eau absorbe une quantité plus ou moins grande des gaz ou des vapeurs avec lesquels elle se trouve en contact. Toute eau qui a été maintenue en présence de l'air contient donc nécessairement de l'oxygène et de l'azote. En faisant passer de l'air à travers 1 litre d'eau pure à 15 degrés centigrades, cette eau se chargera de $17^{cc}.95$ de gaz présentant la composition suivante pour 100 :

Azote............	65.1	volumes.
Oxygène..........	34.9	—
	100.0	—

La composition de l'air dissous est constante et elle est déterminée, d'une part, par les volumes relatifs des deux gaz dans l'atmosphère, d'autre part, par leurs coefficients de solubilité dans l'eau. Ces différentes relations sont les suivantes :

	Composition en volume de l'air.	Coefficient de solubilité dans l'eau.
	—	—
Azote............	79	0.0148
Oxygène.........	21	0.0299
	100	

On a par conséquent :

Azote dissous............	79	×	0.0148	=	1.169	=	65.1 pour 100.
Oxygène —	21	×	0.0299	=	0.628	=	34.9	—

En faisant l'analyse d'une eau, on ne remarque pas toujours une relation parfaitement exacte entre les nombres obtenus et ceux indiqués par la théorie.

Ainsi, un échantillon d'eau recueilli dans la Tamise, en aval de Londres, a donné sur 1 litre :

Acide carbonique...........	48.30	volumes.
Azote........................	14.50	—
Oxygène	0.25	—
	63.05	—

Un échantillon pris en amont a donné :

Acide carbonique...........	30.30	volumes.
Azote........................	15.00	—
Oxygène	7.40	—
	52.70	—

Ces derniers nombres se rapprochent beaucoup de la théorie, mais ceux de l'analyse qui précède en sont fort éloignés. Il est probable que cette différence tient à l'action réductrice de l'urée et des matières amenées par les égouts de la ville et qui se déversent dans la rivière.

La bonne aération d'une eau peut être considérée comme fort importante pour la santé, et il est certain que les eaux qui ne contiennent aucun gaz sont lourdes et indigestes et peuvent amener des désordres organiques.

Le dosage des gaz dissous dans l'eau s'effectue en faisant bouillir 500 centimètres cubes d'eau placés dans un ballon de même capacité. On achève de remplir le ballon et le tube abducteur d'eau distillée bouillie, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition et on recueille les gaz sur la cuve à mercure. On absorbe ensuite successivement l'acide carbonique par une lessive de soude caustique et l'oxygène par du pyrogallate de potasse.

On peut retrouver les vapeurs dissoutes dans l'eau en distillant un grand volume de ce liquide et essayant les premiers produits de la distillation. On redistille à deux ou trois reprises les liqueurs distillées en ne recueillant toujours que les premières portions, et on peut arriver à isoler ainsi une petite quantité de benzine ou d'une autre vapeur.

VI. — *Purification de l'eau potable.*

Les eaux souillées par des matières végétales ou animales se purifient naturellement par la décomposition et l'oxydation des matières organiques et cette purification est aidée par les dépôts et les filtrations à travers des couches poreuses. Le phénomène d'évaporation et de condensation de l'eau qui donne naissance à la pluie est aussi une méthode naturelle de purification de l'eau.

Les moyens artificiels de purification sont les suivants :

1° Distillation ;

2° Filtration ;

3° Formation dans l'eau d'un précipité.

1° *Distillation.* — Cette méthode est rarement employée pour les eaux d'alimentation. Cependant elle est usitée sur les navires et dans certains pays comme, par exemple, sur certaines parties des côtes du Chili, où l'eau de mer est régulièrement distillée pour les usages domestiques.

La distillation prive l'eau des impuretés solides, mais non de l'ammoniaque et des bases volatiles qui peuvent s'y rencontrer. Il est bon, pour remédier à cet inconvénient, de rejeter la première portion du liquide distillé qui contient la plus grande partie des impuretés. On a soin ensuite d'aérer l'eau ainsi obtenue et d'y ajouter quelques principes solubles.

L'eau distillée est insipide et fade, mais nous connaissons des personnes qui y sont accoutumées et la préfèrent aux autres eaux.

2° *Filtration.* — La filtration est le mode le plus habituel et le plus important de purification de l'eau.

Nous allons chercher à rendre compte d'une manière rationnelle du phénomène de la filtration afin de préciser les conditions et les résultats de l'opération.

I. — Il est d'abord évident que si l'on passe sur une toile métallique une eau contenant des matières en suspension, on retiendra les particules plus larges que les mailles du filtre, et la vitesse de la filtration n'aura aucune influence sur le résultat obtenu, à moins que la toile ou les particules ne soient élastiques, ce que nous supposons ne pas être.

Cependant l'on constate qu'en filtrant une eau trouble à travers une couche de sable, la vitesse acquiert une grande influence et on peut dire que l'effet de la filtration est presque en raison inverse de la vitesse. Il semble donc que le phénomène ne soit pas dû purement et simplement à un tamisage.

II. — Si on laisse en repos pendant deux jours une bouteille remplie d'une eau trouble et boueuse, on constate que le sédiment ne s'en est pas seulement déposé à la partie inférieure, mais qu'il s'est attaché une quantité notable de matières solides sur les parois verticales et même sur la paroi supérieure. Il est probable que ce phénomène est lié en partie à celui de la filtration.

III. — Il est encore une considération plus importante qui peut aider à expliquer le phénomène ; un exemple fera de suite comprendre cette remarque :

Lorsqu'on ajoute à une eau séléniteuse une petite quantité de carbonate de soude dans le but d'empêcher les dépôts calcaires, on remarque que le précipité de carbonate de chaux, comme tous les précipités en général, se dépose graduellement. La partie supérieure s'éclaircit la première; le précipité continue à descendre, une seconde couche, puis une troisième, etc., s'éclaircissent jusqu'à ce que tout le précipité soit déposé. Si l'on a pris 15 ou 20 litres d'eau dans un grand vase en verre, il faut environ six heures pour que tout le carbonate se dépose.

Si maintenant on divise le vase en six tranches au moyen de diaphragmes placés horizontalement, il est évident que le liquide sera bien plus vite clair puisque le dépôt de la première couche ne se formera pas dans la seconde, puis dans la troisième, etc., mais que chaque couche pourra s'éclaircir en même temps.

Il ne faudra donc que le sixième du temps pour que le dépôt du précipité puisse s'effectuer et l'expérience ne dure plus, en effet, qu'une heure.

Dans le but d'essayer plus complètement cette méthode, nous avons fait construire une caisse de bois ayant une base de 88 centimètres carrés et une hauteur de 50 centimètres. Cette caisse était divisée en tranches horizontales au moyen de vingt-quatre plaques de zinc percées chacune de six trous de 2 centimètres placés sur le tour et ne correspondant pas dans le sens vertical.

On fit une seconde boîte semblable quant aux dimensions, mais sans diviser cette dernière au moyen de plaques.

Les choses étant ainsi disposées, on fit arriver dans les deux boîtes de l'eau contenant de la craie en suspension. Cette eau mit huit heures à s'éclaircir dans la boîte sans plaques et trente-cinq minutes seulement dans l'autre boîte.

On put même se servir de la caisse divisée pour clarifier continuellement de l'eau trouble et on obtint ainsi 50 litres d'eau filtrée par heure. En augmentant la vitesse, on n'obtient plus que de l'eau trouble.

Pour rendre plus complète l'analogie entre l'action du filtre par dépôts successifs et le filtre de sable, on fit l'expérience suivante :

La caisse, qui avait été laissée telle quelle, fut remplie de morceaux d'ardoises qui devaient présenter une grande surface pour le dépôt, puis on envoya de l'eau trouble. On vit alors qu'on pouvait faire passer dans ce filtre une plus grande quantité d'eau que dans le cas où l'on avait employé les plaques de zinc. Cependant lorsque la vitesse était supérieure à 68 litres par heure, l'eau sortait assez trouble, et si l'on augmentait la vitesse jusqu'à 80 litres par heure, elle le devenait complètement.

Des expériences précédentes on peut conclure que le procédé ordinaire de filtration à travers une couche de sable comprend trois méthodes distinctes de purification :

1° Le tamisage ;

2° L'adhésion d'une certaine quantité de matière aux grains de sable ;

3° Les dépôts entre les interstices du filtre lui-même.

Le tamisage variera avec la grosseur du sable employé.

L'adhésion au sable variera en raison de la quantité de surface dans les interstices du filtre.

Enfin les dépôts se formeront en raison inversement proportionnelle de la vitesse et proportionnellement à la grandeur de l'ouverture.

Nous devons maintenant examiner l'action des filtres sur la matière organique. Quelques filtres, et ceux de charbon en particulier, ont la propriété de retenir, non-seulement la matière organique, mais de la détruire en employant l'oxygène que l'eau contient en dissolution.

On emploie principalement pour opérer la clarification des eaux un charbon formé d'un mélange d'une partie de sable et deux parties de charbon poreux.

Si l'on passe, par exemple, une eau ayant la composition suivante :

	Sur 1 litre.
Ammoniaque libre	$0^{mgr}.02$
— des matières albuminoïdes	$0^{mgr}.14$

c'est-à-dire une eau chargée en matières azotées, mais contenant peu d'ammoniaque libre, et que l'on filtre cette eau sur un filtre de charbon de 1 décimètre de haut, on aura après une filtration

	Sur 1 litre.
Ammoniaque libre	$0^{mgr}.16$
— des matières azotées	$0^{mgr}.04$

Après trois filtrations successives sur le charbon, l'eau contenait

	Sur 1 litre.
Ammoniaque libre	$0^{mgr}.14$
— des matières azotées	$0^{mgr}.01$

En employant de la même manière des solutions étendues d'urine, de lait, on obtient encore un résultat analogue, savoir une destruction des matières organiques azotées avec production d'ammoniaque comme résultat de leur destruction.

La filtration est très-rapide et la destruction l'est également. Ainsi, dans l'exemple que nous avons cité plus haut, on régla la vitesse de manière à faire passer 225 centimètres cubes en une minute.

Nous avons poursuivi ces essais en employant une solution étendue de différentes substances organiques afin de mesurer la puissance de ce pouvoir oxydant. On a employé pour ces différentes expériences un filtre de charbon de 13 décimètres d'épaisseur.

Première expérience. — Dans une eau contenant :

	Par litre.
Ammoniaque libre	$0^{mgr}.00$
— des matières azotées	$0^{mgr}.04$

On fit dissoudre $14^{mgr}.2$ de sulfate de quinine par litre. La liqueur ainsi obtenue, titrée par le procédé que nous avons décrit pour l'ammoniaque, a donné :

	Par litre.
Ammoniaque libre	$0^{mgr}.00$
— des matières azotées	$0^{mgr}.48$

Le filtre fut mouillé avec de l'eau pure, puis, lorsqu'il eut été bien égoutté, on y versa la solution de sulfate de quinine. Le premier litre de filtratum fut rejeté (eau déplacée par le sulfate de quinine). On essaya ensuite successivement chaque $^1/_2$ litre de liqueur filtrée et on obtint les résultats suivants :

	Sur 1 litre. Ammoniaque libre.	Sur 1 litre. Ammoniaque des matières azotées.
N° 1.............	$0^{mgr}.24$	0.04
N° 2.............	$0^{mgr}.14$	0.04
N° 3.............	$0^{mgr}.15$	0.04
N° 4.............	$0^{mgr}.14$	0.02

On voit donc que l'on a détruit de cette manière la substance azotée et que la solution filtrée sur le charbon ne contenait presque plus de quinine en dissolution.

De nouveaux essais faits sur d'autres solutions de sulfate de quinine donnèrent des résultats analogues.

Deuxième expérience. — On fit une solution de chlorhydrate de morphine en dissolvant $1^{gr}.320$ de sel de morphine par litre et on étendit à 10 litres 1 litre de cette solution. En soumettant la liqueur ainsi obtenue au procédé indiqué pour doser l'ammoniaque on trouva :

Ammoniaque des matières azotées............. $2^{mgr}.60$ par litre.

On commença par verser sur le filtre 5 litres de la solution, et ces 5 litres furent rejetés afin d'être assuré d'un déplacement complet de l'eau des pores du filtre. Une nouvelle quantité d'eau chargée de sel de morphine fut versée sur le filtre, et l'examen à deux reprises différentes du filtratum donna les résultats suivants :

	Milligrammes d'ammoniaque des matières azotées sur 1 litre.
N° 1	0.06
N° 2.............	0.04

On peut donc admettre que la morphine avait complétement disparu par suite de la filtration.

Pour corroborer cet essai, on a essayé la solution de morphine au moyen du permanganate de potasse, avant et après la filtration, 100 centimètres cubes de cette solution telle quelle réduisaient $8^{cc}.5$ de liqueur décime de permanganate, et après avoir passé par le filtre 100 centimètres cubes, n'en réduisaient pas une quantité appréciable.

Troisième expérienc. — Nous fîmes une solution de $2^{gr}.739$ de chlorhydrate de morphine dans 3 litres d'eau ; ce qui fait 918 milligrammes par litre. 100 centimètres cubes de cette solution décolorent 56 centimètres cubes de permanganate décime.

Le premier $^1/_2$ litre de cette solution, qui passa à travers le filtre, fut rejeté, et le second fut examiné. Celui-ci contenait encore une quantité appréciable de morphine, mais après que ce filatrum eut été passé plusieurs fois, il ne contint plus qu'une quantité de morphine capable de décolorer 2 centimètres cubes de permanganate par 100 mètres cubes de solution. Ce qui revient à dire que les $29/30^{es}$ de la morphine avaient été absorbés par le filtre. Pour atteindre ce résultat, il faut faire cinq ou six passages successifs à travers le filtre.

Quatrième expérience. — En continuant nos recherches, nous essayâmes une solution de strychnine. Dans 10 litres d'eau contenant $0^{mgr}.05$ d'ammoniaque des matières azotées par litre, on fit dissoudre $1^{gr}.263$ de strychnine en ajoutant environ 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour effectuer la solution. Cette liqueur, renfermant $0^{gr}.1263$ de strychnine par litre, est manifestement amère. En y dosant l'ammoniaque, on trouva :

Ammoniaque des matières organiques...... $5^{mgr}.20$ par litre.

Afin de nous assurer que le filtre conservait son pouvoir, nous nous servîmes du même filtre qui avait servi pour la morphine dans les expériences précédentes.

Le filtre ayant été lavé très-soigneusement à l'eau, on y versa la solution de strychnine

et on rejeta les cinq premiers litres de filtratum. Dans les cinq suivants, on trouva 0mgr.04 d'ammoniaque par litre et quelque peu d'ammoniaque libre, ce qui démontre que le filtratum était dépourvu de strychnine. En effet, ce liquide n'avait pas la moindre amertume, et nous en bûmes 300 centimètres cubes sans éprouver le moindre accident, tandis qu'avant la filtration ces 300 centimètres contenaient 40 milligrammes de strychnine, dose toxique.

En résumé, la filtration n'a pas seulement pour effet de débarrasser l'eau des matières qu'elle tient en suspension, mais encore de lui enlever les substances azotées qui la rendent insalubre et malsaine.

Purification par précipitation. — Le troisième mode de purification d'une eau consiste à produire dans cette eau un précipité entraînant les substances dont on veut se débarrasser.

Les eaux contiennent du carbonate de chaux en solution dans un excès d'acide carbonique. Le procédé de purification consiste à ajouter la quantité de chaux exactement nécessaire pour saturer cet excès d'acide carbonique et former du carbonate de chaux insoluble,

Ce procédé n'adoucit pas seulement l'eau, mais encore il lui enlève une grande partie des substances organiques, parce que le carbonate de chaux forme une sorte de laque qui entraîne la majeure partie de la matière azotée et qui décolore l'eau si celle-ci était colorée.

On pourra se rendre compte par les chiffres suivants de la purification réalisée.

		Sur 1 litre. Ammoniaque libre.	Ammoniaque des matières azotées.
N° 1.	Avant la précipitation	0.01	0.05
	Après —	0.01	0.02
N° 2.	Avant —	0.025	0.22
	Après —	0.030	0.08
N° 3.	Avant —	0.015	0.22
	Après —	0.020	0.07
N° 4.	Avant —	0.195	0.12
	Après —	0.150	0.06

Il semble que ce procédé devrait être très-répandu tant à cause de ses avantages qu'à cause de sa simplicité. On lui a fait les objections suivantes : 1° L'eau douce ainsi obtenue attaque le plomb ; 2° Le procédé n'est pas applicable à l'eau contenant beaucoup de matières organiques parce que le précipité calcaire ne se dépose pas ; 3° En pratiquant ce procédé sur une grande échelle, il nécessite la construction de grands réservoirs dans lesquels l'eau doit être laissée pendant plusieurs heures ou plusieurs jours, ce qui augmente la dépense. 4° La dépense est encore fort accrue par l'enlevage forcé des grandes quantités de dépôt qui se forment à la base du réservoir.

La première objection paraît reposer sur une simple erreur.

La deuxième objection est vraie. On remarque que, dans les eaux un peu chargées de matières organiques, le dépôt met plusieurs jours à s'effectuer et la clarification est même toujours incomplète.

Quant à la troisième et à la quatrième objection, qui ont rapport au prix d'installation et d'entretien, on peut dire que le prix des filtres et leur installation pourraient bien contrebalancer celui des réservoirs à dépôt.

Nous pensons qu'on peut surtout appliquer avec avantage ce procédé aux eaux des réservoirs dans les maisons privées. On ajoute de la chaux jusqu'à ce que celle-ci donne un précipité brun avec le nitrate d'argent, ce qui indique qu'il y a un excès de chaux. A partir de ce moment, on ajoute doucement de l'eau contenant des sels calcaires, en ayant soin d'agiter continuellement jusqu'à ce que le nitrate d'argent cesse de donner un précipité brun.

On purifie encore les eaux au moyen de l'alun et du sulfate de fer ; en un mot, par tous les moyens qui font naître un précipité formant laque qui entraîne les substances étrangères.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 15 novembre. — Recherches sur l'isomérie : la benzine et le dipropargyle, par MM. Berthelot et Ogier. — « M. L. Henry, de l'Université de Louvain, dans le cours d'une suite remarquable de travaux sur les composés allyliques et leurs dérivés, a découvert, en 1872, un carbure d'hydrogène, le *dipropargyle*, qui offre précisément la même composition et la même formule que la benzine $C^{12}H^6$; son point d'ébullition est voisin (85 degrés au lieu de 81). Sa densité est notablement moindre (0.82 au lieu de 0.89). Mais les deux corps se distinguent surtout par leur capacité de saturation et par leur stabilité. Tandis que la benzine rappelle par sa stabilité les carbures forméniques et n'est pas susceptible de polymérie ; au contraire, le dipropargyle, corps fort altérable, peut fixer jusqu'à 8 équivalents de brome, conformément à la théorie, et il se polymérise aisément. La chaleur de combustion de la benzine a été trouvée égale à + 776.0. Celle de la dipropargyle a donné + 853.6. Elle dépasse, comme on voit, de près d'un dixième celle de la benzine. Suivent de longues considérations pleines d'intérêt qui ne peuvent être abrégées pour être comprises. »

— Sur la papaïne. Nouvelle contribution à l'histoire des ferments solubles, par M. Ad. Wurtz. — « J'ai établi, il y a quelque temps que, par sa composition et ses propriétés chimiques, la papaïne, ferment soluble du *caria papaya*, se rapproche des matières albuminoïdes. Ayant continué mes recherches sur cette substance, je suis en mesure, aujourd'hui, de donner quelques détails sur son pouvoir digestif et d'émettre une idée sur son mode d'action. Pour apprécier l'énergie de son pouvoir digestif, on a opéré sur un produit qui avait été purifié par le sous-acétate de plomb.

Dans une expérience, on a fait digérer, avec 0gr.1 de cette papaïne, 100 grammes de fibrine humide délayés dans 500 centimètres cubes d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide prussique. Au bout de trente-six heures, on a filtré et l'on a recueilli un résidu insoluble de dyspeptone pesant 2gr.5 à l'état sec. La solution peptonique qui précipitait par l'acide nitrique ayant été additionnéee de 500 grammes d'alcool, on a obtenu un abondant précipité de parapeptone qui pesait après dessiccation 8gr.9. La solution alcoolique a laissé après l'évaporation et la dessiccation un résidu qui pesait 10gr.3 et qui avait bruni. Ce résidu ayant été repris par l'eau, la solution n'a plus donné de précipité par l'acide nitrique ; évaporée, elle a laissé un sirop fortement coloré en brun, et qui a laissé déposer des cristaux ; ceux-ci ont été essorés et purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau, avec addition de charbon animal. On a obtenu ainsi une matière blanche cristallisée en lamelles et offrant l'aspect de la leucine.

Il résulte de cette expérience que la papaïne avait dissout mille fois son poids de fibrine humide, dont la plus grande partie a été transformée en peptone non précipitable par l'acide nitrique, et que, par suite d'une hydratation complète de la fibrine, il s'est même formé une petite quantité d'un corps amidé cristallisable. On sait qu'il en est de même dans les bonnes digestions pepsiniques.

Dans une autre expérience, 0gr.05 de la même papaïne ont fluidifié 100 grammes, c'est-à-dire deux mille fois leur poids, de fibrine humide, sauf un résidu de dyspeptone pesant 4gr.2 après dessiccation. On fait, d'ailleurs, remarquer qu'à cette dyspeptone sont toujours mélangés divers débris, tels que poils, pailles, etc.

L'énergie de cette action digestive m'a porté à penser qu'à la longue le ferment, étant de nature albuminoïde, pourrait opérer sur lui-même de façon à s'hydrater. L'expérience a vérifié cette prévision.

— Enrichissement des terres plombeuses par un courant d'air forcé. Note de M. Delesse.

« Aux environs de Génolhac, vers l'extrémité orientale du massif granitique formant la montagne de la Lozère, on a commencé à exploiter des filons de galène. On y rencontre très-fréquemment des terres ferrugineuses, d'un jaune ocreux, qui contiennent des mine-

rais de plomb et notamment du plomb phosphaté, se montrant souvent en prismes hexagonaux d'un beau vert; c'est surtout ce qu'on observe lorsque les filons métallifères sont encaissés dans le granit décomposé. Ces terres ne renferment guère plus de 7 pour 100 de plomb, et, par conséquent, elles constituent un minerai très-pauvre; mais, comme elles sont abondantes, d'une extraction facile et quelquefois même nécessaire, on a cherché à les enrichir par les procédés ordinaires de lavage. Malheureusement on n'a pu y réussir, et alors, à l'emploi de l'eau, on a essayé de substituer celui de l'air.

Quelques expériences sur ce nouveau procédé ont été faites par MM. les ingénieurs des mines Julien et de Castelnau, ainsi que par M. Rigaud, exploitant de Génolhac; il n'est pas inutile d'en faire connaître les résultats.

L'appareil employé pour enrichir les terres plombeuses a reçu le nom de *trieur à soufflet*. Il paraît devoir être utile dans les pays qui manquent d'eau, et déjà il a été essayé dans le sud de l'Espagne pour traiter des scories de plomb qui, en moyenne, contenaient seulement quelques centièmes de ce métal; toutefois son emploi a été abandonné. Sans entrer dans les détails de la construction de cet appareil, il suffira de dire qu'un soufflet force le vent à travers trois toiles métalliques superposées, dont les dimensions sont respectivement $0^{m}.004$, $0^{mm}.5$, $0^{mm}.1$. Le vent, ainsi parfaitement divisé, arrive dans une boîte rectangulaire à l'extrémité de laquelle une trémie débite, d'une manière régulière, les matières pulvérulentes qu'il s'agit de classer. Ces matières sont mises en suspension dans l'air par les coups de vent très-rapides qui sont produits par le soufflet, et elles s'avancent peu à peu vers l'autre extrémité de la boîte. Les parties stériles, étant les plus légères, sont facilement soulevées et entraînées dans le haut par le vent; tandis que les parties plombeuses, étant plus lourdes, se maintiennent surtout dans le fond, où l'ouverture d'une vanne permet de les recueillir. L'appareil fonctionne à peu près comme une sorte de bac à piston dans lequel l'eau serait remplacée par de l'air.

On a essayé de traiter dans le *trieur à soufflet* les minerais de galène de Génolhac ayant une gangue quartzeuse et dolomitique; toutefois on n'a pas obtenu des résultats satisfaisants.

Dans l'état actuel de la métallurgie du plomb, qu'on produit en si grande quantité et à des prix si bas en Amérique, on peut donc douter que le procédé devienne véritablement économique. Il faut, d'ailleurs, ajouter que les poussières plombeuses auxquelles il donne lieu le rendraient très-insalubre pour les ouvriers, et que, à cet égard, il réclame des améliorations.

Quoi qu'il en soit, le *trieur à soufflet* mérite d'être signalé comme un appareil permettant d'opérer par l'air une préparation mécanique et de classer, d'après leur densité, des matières pulvérulentes qui ne se laissent pas séparer par l'eau. »

— Observations de M. Quatrefages sur deux ouvrages qu'il présente à l'Académie : le livre de M. de Nadaillac, intitulé : *Les premiers hommes et les temps préhistoriques*, et les *Œuvres du docteur Jules Guérin*.

— Sur la disposition des vertèbres cervicales chez les chéloniens. Note de M. L. Vaillant.

— Recherches expérimentales sur la chaleur de l'homme pendant le mouvement, par M. L.-A. Bonnal.

— Études sur les mœurs du phylloxera pendant la période d'août à novembre 1880. Lettre de M. Fabre, délégué de l'Académie, à M. Dumas.

— M. le Secrétaire perpétuel signale avec de grands éloges deux magnifiques volumes édités par M. G. Masson, avec nombreuses illustrations :

Un volume de M. E. Hospitalier, intitulé : *Les principales applications de l'électricité.*

Un volume de M. G. Tissandier, intitulé : *Les récréations scientifiques.*

Ces deux volumes sont les premiers parus de *la Bibliothèque de la nature*, que nous avons signalée dans notre numéro de décembre, page 1343.

— Sur quelques équations différentielles linéaires. Note de M. Brioschi. Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.

— Sur l'équilibre des surfaces flexibles et inextensibles. Note de M. Lecornu, présentée par M. Bouquet.

— Sur la compressibilité de l'oxygène et l'action de ce gaz sur le mercure dans les expériences où ces corps sont mis en contact. Note de M. E.-H. Amagat. — Contrairement à ce que Regnault avait signalé, l'auteur « affirme que, dans les conditions de température et de pression dans lesquelles ses expériences ont été faites, le mercure et l'oxygène *parfaitement purs et secs* peuvent rester en contact pendant un temps infiniment plus que suffisant pour opérer sans qu'on puisse constater avec certitude la moindre absorption. »

M. Chevreul rappelle, à l'occasion de la communication de M. Amagat, que M. Dulong avait constaté que, par suite de la formation d'une certaine quantité d'oxyde de mercure pendant l'ébullition de ce métal au contact de l'air, cet oxyde restait en partie dissous par le mercure et lui communiquait la propriété de fournir des baromètres à surface plane. Il avait fait, à ce sujet, des expériences qu'il considérait comme absolument concluantes.

M. Dumas fait remarquer, de son côté, que les expériences du bénédictin dom Casbois sur les baromètres à surface plane avaient été répétées par Lavoisier. Divers baromètres de ce genre, construits de ses mains, existent encore parmi les instruments que M. de Chazelles possède. Ils ont conservé depuis près d'un siècle leurs propriétés et ils offrent encore aujourd'hui leur surface plane caractéristique. On sait que le mercure, modifié par le procédé de dom Casbois, mouille le verre et n'éprouve plus la dépression capillaire qu'on observe dans les baromètres ordinaires quand l'humidité n'intervient pas. Lavoisier a constaté qu'en faisant intervenir l'eau, le baromètre à suface plane se transforme en baromètre à surface convexe. Il paraît donc certain que, le mercure s'oxydant par l'ébullition à l'air, une partie de l'oxyde reste dissoute dans le métal, lui donne la propriété d'adhérer au verre et fait disparaître la dépression qu'on observe dans les tubes capillaires, les baromètres ainsi préparés se soutenant tous à la même hauteur, quel que soit leur diamètre.

Des expériences de M. Regnault on pouvait conclure que l'absorption de l'oxygène par le mercure se manifestait déjà à des températures plus basses et troublait les expériences ayant pour objet de déterminer les changements de volume produits dans ce gaz par les pressions auxquelles il était soumis. Si M. Amagat a opéré sur de l'oxygène *absolument pur et sec*, comme M. Regnault avait certainement pris les mêmes précautions, la circonstance par laquelle s'expliquerait la différence des résultats obtenus par notre habile confrère et par M. Amagat reste à découvrir.

— Sur la liquéfaction de l'ozone, en présence de l'acide carbonique, et sur sa couleur à l'état liquide. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis. — « En essayant de déterminer la liquéfaction de l'ozone, en ajoutant au mélange d'ozone et d'oxygène une forte proportion d'acide carbonique, les auteurs ont, par cet artifice, constaté des faits nouveaux.

L'étude comparative des mélanges d'oxygène avec l'ozone et avec l'acide carbonique nous a montré, disent-ils, que le point de liquéfaction de l'ozone est peu différent de celui de l'acide carbonique. Ne pouvant accroître assez la proportion d'ozone dans le mélange pour diminuer le retard considérable qu'une forte proportion d'un gaz permanent fait éprouver à la liquéfaction, nous avons ajouté à l'oxygène ozonisé de l'acide carbonique.

La compression, dans un tube capillaire maintenu à — 23 degrés par du chlorure de méthyle, d'un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé à très-basse température donne des résultats analogues à ceux qu'on observe avec les mélanges de plusieurs gaz liquéfiables, mais qui empruntent ici à la coloration de l'ozone une netteté parfaite.

Une compression lente permet d'obtenir un liquide se séparant du gaz par un ménisque; ce liquide n'est pas incolore, comme l'est habituellement l'acide carbonique liquide; il est franchement bleu : sa nuance ne paraît pas différer de celle du gaz qui la surmonte.

C'est là un état stable qui persiste tant que les gaz restent sous pression. Si l'on vient à détendre légèrement les gaz et à les comprimer immédiatement, on voit au-dessus du mercure une colonne liquide bleu d'azur, beaucoup plus colorée que le gaz.

Le froid de la détente a déterminé un nuage abondant, formé d'acide carbonique et d'ozone liquides ou solides, car ce dernier corps est alors refroidi à une température inférieure à son point critique, et l'abondante liquéfaction de l'acide carbonique produite par la compression recueille une partie de cet ozone.

Ce qui prouve que les choses se passent ainsi, c'est que la coloration du liquide diminue et qu'en quelques minutes le liquide et le gaz reprennent la même nuance. L'ozone recueilli tout d'abord par l'acide carbonique liquide se diffuse, l'atmosphère du tube ne contenant pas la vapeur d'ozone à l'état de saturation.

De même que la compression d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et de protoxyde d'azote donne un liquide mixte, formé des deux gaz liquéfiés, celle d'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'ozone donne un liquide mixte contenant de l'ozone liquéfié; c'est cet ozone qui colore en bleu le liquide que nous avons obtenu dans nos expériences.

Ces faits permettent de prévoir que l'on obtiendrait l'ozone en gouttes liquides en comprimant, à très-basse température, le mélange d'ozone et d'oxygène préparé à — 88 degrés, dont la teneur en ozone s'élève, d'après nos expérience, à plus de 50 pour 100, et que dans ces conditions on aurait un liquide bleu très-foncé. »

— Sur la fonte malléable; par M. L. Forquignon. — « La fonte malléable découverte en 1722, par Réaumur, n'a été, jusqu'à présent, l'objet d'aucune étude chimique approfondie. J'ai essayé de combler cette lacune et d'assigner à ce composé intéressant la place qui lui appartient dans la série des fers carburés.

La fonte blanche est constituée avec absorption de chaleur à partir des éléments. Il en résulte que sous la seule influence d'une température inférieure à son point de fusion, elle se décompose, elle se *carbonise*, pour ainsi dire. En même temps que le barreau s'adoucit, on observe, dans toute sa masse, un abondant dépôt de graphite.

Ce graphite est absolument amorphe, même à un grossissement de 400 diamètres. C'est une variété nouvelle de carbone, caractérisée par son mode de formation singulier et par les propriétés spéciales de son *oxyde graphitique*.

Les choses se bornent là dans un milieu inerte, dans le charbon par exemple; si, au contraire, la fonte est en contact avec une substance capable de brûler ou d'absorber le carbone, une réaction secondaire prend naissance. Le carbone libre étant éliminé de la zone superficielle, l'équilibre déterminé par l'action calorifique se modifie peu à peu. Une portion du graphite des couches profondes rentre en combinaison et chemine vers la surface, puis disparaît, remplacée à son tour par une autre. Le phénomène se continue de proche en proche, jusqu'à ce que la composition moyenne du barreau réponde à un certain minimum de carburation du fer, variable avec les circonstances du recuit. Dans un milieu inerte, la proportion de carbone qui demeure combinée a pour limite évidemment le maximum de carburation, ou, si l'on veut, le maximum de solubilité du carbone à la température où on opère. Un tel mécanisme rappelle, dans ses traits généraux, celui qui préside à la cémentation; mais il est, au fond, plus compliqué, puisqu'il résulte de la superposition de deux actions chimiques tout à fait distinctes.

Une proportion de manganèse, même inférieure à 5 millièmes, entrave déjà l'adoucissement, qui cesse absolument d'être appréciable dès que la quantité de ce métal atteint 2 pour 100. La fonte continue bien à perdre du carbone par oxydation, elle en perd même à peu près autant que lorsqu'elle est pure, mais le manganèse s'oppose à la production du graphite et le retient en combinaison dans la masse métallique.

La chaleur de formation du siliciure de manganèse étant fort grande, le silicium peut, dans une certaine mesure, saturer le manganèse et rendre la liberté au graphite. Tout ce système d'explications, en parfait accord avec les données thermiques, repose sur les faits suivants, résultant de mes recherches :

1° Une fonte vraiment malléable contient toujours du graphite.

2° Une fonte peut perdre du carbone et cependant rester cassante, s'il ne s'est pas formé de graphite, ou si la quantité de graphite préexistant avant le recuit ne s'est pas accrue.

3° Une fonte peut devenir malléable sans perdre une portion sensible de son carbone total (recuits dans le charbon). Le concours d'un agent d'oxydation n'est donc pas indispensable à l'adoucissement.

4° Quand on ajoute du silicium à une fonte manganésifère, elle s'améliore par le recuit.

J'ai fait des expériences sur l'acier, qui ont confirmé et précisé les conclusions précédentes ; elles ont mis hors de doute l'existence du minimum de carburation, prévu par la théorie.

Les mêmes expériences m'ont prouvé de nouveau que la décarburation n'est pas due exclusivement à une oxydation superficielle; elles m'ont permis d'étudier la répartition du carbone et du silicium, entre les différentes zones concentriques d'un même barreau recuit. Ces deux éléments, et surtout le carbone, varient d'une zone à la suivante, par sauts brusques et pour ainsi dire en proportions multiples.

Enfin, j'ai observé avec surprise que l'hydrogène, vers 900 degrés, décarbure rapidement la fonte blanche. Il se forme des carbures gazeux, et une certaine quantité d'hydrogène demeure combinée avec le carbone qui reste dans le métal. L'azote lui-même, le plus inerte de tous les gaz, exerce une action semblable et tout aussi énergique.

Je n'ai pu découvrir de relation simple entre la composition chimique d'une fonte et la valeur absolue de ses constantes élastiques.

La charge de rupture augmente avec la durée du recuit, rapidement d'abord, très-lentement ensuite; les allongements, toujours minimes, suivent une marche analogue, mais, après avoir atteint un maximum, ils tendent à diminuer un peu. Quant à la limite d'élasticité, elle s'abaisse en général à chaque recuit.

En somme, la fonte malléable apparaît comme intermédiaire entre l'acier et la fonte grise. Elle s'éloigne de celle-ci par la nature spéciale de son *graphite amorphe*, ainsi que par sa ténacité plus grande; elle se distingue de l'acier par ses faibles allongements et sa forte teneur en graphite. »

— Sur la présence du phosphore dans les roches de Bretagne, Note de M. G. Lechartier.

« L'emploi des engrais phosphatés est entré d'une manière normale dans les pratiques culturales de la Bretagne; aussi leur efficacité dans les sols de cette région doit-elle être considérée comme un fait démontré par l'expérience. On doit en conclure que le phosphore, indispensable au développement des plantes, n'existe pas dans les terrains de la Bretagne en proportion suffisante pour satisfaire aux exigences d'une culture régulière, ou qu'il ne s'y rencontre pas sous une forme telle qu'il puisse être rapidement assimilé par les végétaux de nos récoltes.

Dans le but d'étudier la première de ces questions, nous avons recherché dans quelles proportions l'acide phosphorique existe dans les principales roches de la Bretagne. Nous sommes parti de ce principe que la couche arable est composée de matériaux provenant de la désagrégation des roches qui constituent le sous-sol, qu'ils soient restés en place ou qu'ils aient été transportés à des distances plus ou moins grandes de leur point d'origine.

Parmi les roches de Bretagne se placent, au premier rang, les granits et les schistes : ce sont ceux que nous avons tout d'abord étudiés.

La méthode que nous avons suivie pour rechercher le phosphore et le doser est fondée sur l'emploi de l'acide molybdique, qui permet de séparer d'une liqueur acide tenant en dissolution un grand nombre de bases des quantités minimes d'acide phosphorique. Après sa séparation, celui-ci était transformé en phosphate ammoniaco-magnésien, puis en phosphate d'urane, et pesé sous cette dernière forme.

Dans les granits, la proportion d'acide phosphorique est comprise entre 1 ou 2 millièmes ou 1 gramme à 2 grammes par kilogramme.

La quantité de phosphates existant dans les schistes n'est jamais nulle, mais elle est beaucoup plus variable que dans les roches granitiques et, souvent, notablement plus faible. Tandis que les schistes de teinte grise ou bleuâtre ont une richesse variant de 1 à 2 millièmes, ceux qui par leur teinte rouge violacée et leur compacité se rapprochent de la pierre à cahot, contiennent à peine 1/2 millième d'acide phosphorique.

Ces faits fournissent une nouvelle preuve de la diffusion de l'acide phosphorique dans les granits et dans les schistes. De plus ils montrent que les terres de Bretagne, qui sont en général, sensibles à l'action des engrais phosphatés, peuvent présenter des différences notables au point de vue de leur teneur en acide phosphorique.

Dans les terres qui ont pour base essentielle les produits du granit désagrégé, la teneur en acide phosphorique devra se trouver plus grande et plus régulièrement uniforme que dans les terrains schisteux. Les sols composés de matériaux provenant du schiste seront plus ou moins riches en phosphates suivant qu'ils auront pour sous-sol des schistes gris et friables ou qu'ils reposeront sur des schistes rouges et compactes. »

— Sur la composition des pétroles du Caucase. Note de MM. P. Schutzenberger et N. Jonine. — Un travail analogue étant exécuté par MM. Beilstein et Kurbatow, et leurs résultats venant d'etre publiés à la Société chimique de Berlin, séance du 8 octobre 1880, nos chimistes croient devoir donner un aperçu de leurs recherches qu'ils continueront, les résultats étant assez importants pour ne pas les abandonner. La science ne pourra que gagner au contrôle mutuel des expériences des chimistes russes et français.

Voici comment MM. P. Schützenberger et N. Jonine terminent leur communication d'aujourd'hui :

« Comme MM. Beilstein et Kurbatow, nous avons observé qu'il est difficile d'isoler par fractionnement des produits définis à points d'ébullition constants. La cause en est due, sans doute, au grand nombre d'isomères mélangés et dont on conçoit la possibilité en envisageant ces carbures comme dérivés de l'hexahydrure de benzine C^6H^{12} par substitution à l'hydrogène de résidus forméniques C^nH^{2n+1}. Nous sommes parvenus cependant à séparer, à peu près, deux carbures définis, dont l'un bout entre 220° et 222 degrés, l'autre entre 230° et 232 degrés. La densité de vapeur de ce dernier conduit à une formule très-voisine de $C^{14}H^{28}$.

Nous pensons avoir établi que nos recherches ont marché parallèlement à celles de MM. Beilstein et Kurbatow, et que ces savants ne verront aucun inconvénient à ce que nous continuions à travailler sur ce terrain nouveau, qui semble assez vaste pour suffire à l'activité d'un grand nombre de chercheurs. »

— Sur les températures d'inflammation des mélanges gazeux. Note de MM. Mallard et Le Chatelier. — « Le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène fait explosion entre 552° et 569 degrés ; cette température ne s'abaisse que de 30 degrés au plus, lorsque la proportion d'oxygène augmente de moitié. L'addition de l'azote au mélange fait à peine varier la température d'inflammation. L'addition d'acide carbonique augmente un peu la température d'inflammation.

Le mélange tonnant d'oxyde de carbone et d'oxygène détonne à 647°.5 (à 2°.5 près) ; de grandes variations dans les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'oxygène ne produisent que des variations très-faibles, sinon nulles, dans la température d'inflammation.

Le mélange avec l'azote ne fait que très-peu varier la température d'inflammation. L'acide carbonique l'augmente très-notablement.

On a observé que la combinaison lente de l'oxyde de carbone peut se produire à des températures bien inférieures à celle de la combustion vive.

Les mélanges détonants préparés avec l'hydrogène proto-carboné présentent un phénomène très-intéressant. Non-seulement ils sont susceptibles de donner lieu à une combustion lente, mais encore, lorsqu'ils sont soumis à une certaine température, ils peuvent s'enflammer, *au bout d'un temps variable*, d'autant plus long que la température est plus

basse. Il n'y a donc pas, à proprement parler, pour ces mélanges, de température d'inflammation précise et bien déterminée.

Malgré l'incertitude qui règne sur la température d'inflammation d'un mélange d'air et d'hydrogène protocarboné, nos expériences montrent clairement qu'elle n'est pas supérieure à 790 degrés et que l'inflammation peut même se produire à des températures bien plus basses. Ce résultat paraît en contradiction avec des expériences anciennes et souvent répétées de Davy, qui a constaté qu'un semblable mélange placé dans une éprouvette ne s'enflamme pas sous l'action d'un fer chauffé au blanc ; il faut, pour produire l'explosion, que le fer soit en pleine combustion.

Le fait constaté par Davy s'explique aisément par nos observations. Le gaz circulant autour du fer plongé dans l'éprouvette ne subit pas, pendant un temps suffisamment long, l'action de la température. Si au contraire on fait rendre très lentement le gaz dans un creuset de fer chauffé au rouge et renversé pour que le gaz soit forcé de rester en contact avec les parois, on constate que l'inflammation se produit au bout d'un temps plus ou moins long, suivant que le creuset est plus ou moins chaud. Le temps nécessaire pour l'inflammation peut dépasser dix secondes. »

— De l'onde secondaire du muscle. Note de M. Ch. Richet. — « Il y a, après chaque contraction musculaire consécutive à une excitation unique forte, une modification du muscle telle, qu'il peut, sans excitation nouvelle, se contracter de nouveau. L'onde primitive est suivie d'une onde secondaire. Si celle-ci est difficile à constater, c'est que, la force du muscle étant alors extrêmement faible, les poids les plus faibles peuvent masquer le phénomène. »

— Sur la contagion du furoncle. Note de M. E. Trastour. — « A l'appui des idées du docteur Lowenberg (1) sur la contagion possible du furoncle d'individu à individu, je puis vous fournir les suivants :

En 1875, une religieuse, atteinte de rhumatisme articulaire chronique, au plus haut degré d'impotence et d'infirmités, eut un anthrax au siège. Cinq sœurs se succédaient et souvent se réunissaient, auprès de la patiente, pour faire les pansements, vu la difficulté de la remuer.

Deux d'entre elles lavaient les plaies et aussi les linges des cataplasmes qu'on appliquait. L'une eut de suite des furoncles, excessivement douloureux, aux doigts et à une main ; l'autre n'en eut qu'un à un doigt, mais il dura trois semaines et fut aussi très-douloureux, avec fièvre.

Deux autres sœurs eurent aussi des furoncles, l'une aux deux avant-bras, l'autre au visage, toujours avec des douleurs très-vives et de la fièvre.

Quand ces accidents me furent annoncés, je fis prendre des précautions dans les soins donnés à la malade, et je condamnai hautement les cataplasmes, et encore plus le lavage des linges souillés.

La cinquième infirmière n'eut pas d'accidents du même genre. Elle raconta qu'ayant, pendant la guerre, à l'ambulance du couvent, soigné un blessé qui avait un anthrax très-grave, elle avait eu mal à tous les doigts. Par suite de cette expérience personnelle, elle avait pris, cette fois, la précaution de mettre les linges à tremper longtemps dans un grand bassin d'eau, et d'employer un morceau de bois pour les secouer dans l'eau et les nettoyer. »

— Sur l'emploi des machines perforatrices, supprimant l'emploi des matières explosives; par M. Biver.

— M. Puiseux fait hommage à l'Académie, au nom de M. John Casey, d'un Mémoire intitulé : *On cubic transformations.* Ce travail renferme un grand nombre de propositions intéressantes, relatives à la théorie des courbes du troisième ordre.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 467, novembre, p. 1187.

Séance du 22 novembre. — Observations méridiennes des petites planètes faites pendant le troisième trimestre de l'année 1880 aux Observatoires de Greenwich et de Paris. Communiquées par M. Mouchez.

— Des sources thermales de la chaîne du littoral du Venezuela (Amérique méridionale). Note de M. Boussingault.

— Reconnaissance du Napo (Amérique équatoriale). Note de M. de Lesseps. — « M. Wiener, vice-consul de France à Guayaquil, port de la république de l'Équateur, vient de traverser, en sept mois, l'Amérique méridionale dans sa plus grande largeur, de Quito au Para. Le courageux voyageur a descendu un des affluents les plus importants de l'Amazone, le Napo, cette grande rivière découverte il y a trois siècles et demi par Gonzallo Pizarre et qui sert de limite entre l'Équateur et la Colombie. C'est de ses bords que partit Orellana pour aller vers la mer, ce qui amena la découverte de l'Amazone. M. Wiener a refait le même voyage, mais avec toute la précision que comporte notre époque : il a relevé et sondé le Napo, reconnu maintenant navigable sur un millier de milles à partir de son confluent, et il a complété ainsi l'étude d'un itinéraire fort important pour l'avenir, entre Manabi et Peroaté. Une Lettre que je reçois de M. Wiener résume les résultats si intéressants de l'expédition du hardi explorateur, qui, malgré ses fatigues, n'hésite pas à retourner à son poste en remontant le Huallaga, un autre tributaire considérable de l'Amazone. »

— Sur les traitements des vignes par le sulfure de carbone. Note de M. P. de Lafitte.

— Sur la réduction simultanée d'une forme quadratique et d'une forme linéaire; par M. H. Poincaré.

— Sur les tables du mouvement de Saturne de Le Verrier. Note de M. A. Gaillot, au sujet d'une notice de M. Hugo Gyldén, publiée récemment et consacrée à l'examen de ces tables, présentée par M. Mouchez.

— Sur une propriété des polynômes X_n de Legendre. Note de M. Laguerre, présentée par M. Hermite.

— Tables nouvelles pour calculer les hauteurs au moyen des observations barométriques; par M. A. Angot.

— Recherches sur le sulfure d'azote. Note de M. Eug. Demarçay, présentée par M. Cahours.

— De l'acide phytolaccique. Note de M. A. Terreil, présentée par M. Fremy. — Cet acide a été découvert dans les fruits du *Phytolacca Kæmpferi*, qui existe dans cette plante à l'état de sel de potasse. Cet acide est incristallisable; on peut l'amener à l'état de dessiccation complète sans l'altérer. Il se présente alors sous la forme d'un vernis gommeux transparent. M. Terreil remet son étude à une saison prochaine afin d'obtenir une plus grande quantité de son acide et le rendre intéressant.

— Mesure de la dose toxique d'oxyde de carbone chez divers animaux, par M. Gréhant. « J'ai publié déjà des expériences que j'ai faites sur un poêle sans tuyau et j'ai reconnu que la combustion de 2 kilogrammes de charbon de bois dans cet appareil, au milieu d'une chambre dont la capacité est égale à 45 mètres cubes, a empoisonné un chien partiellement, de sorte que, le pouvoir absorbant du sang normal pour l'oxygène étant 23.2, le sang, après deux heures et demie, ne pouvait plus absorber que $12^{cc}.4$ d'oxygène; $10^{cc}.2$ d'oxyde de carbone avaient été fixés par 100 centimètres cubes de sang : dans les conditions de cette expérience, un moineau serait mort, puisque l'atmosphère de la chambre renfermait 1/500e d'oxyde de carbone dosé par l'oxyde de cuivre.

Une autre cause rend nuisibles les poêles sans tuyau : ils répandent dans l'atmosphère confinée une grande quantité d'acide carbonique, et il suffit, comme je l'ai montré récemment, que l'air contienne 1 pour 100 d'acide carbonique, pour que l'exhalation pulmonaire de ce gaz soit notablement diminuée. »

— Sur une nouvelle espèce de poroxylon. Note de M. B. Renault.

— Transformation d'une ramification issue de fécondation en une végétation prothalliforme, par M. Sirodot.

— De l'influence de la lumière sur la respiration des semences pendant la germination, par M. A. Pauchon. — « Dans une précédente communication (1), j'ai signalé l'influence accélératrice exercée par la lumière sur l'absorption de l'oxygène pendant la germination. Une autre série d'expériences m'a permis de déterminer simultanément les quantités d'oxygène absorbé et d'acide carbonique exhalé par des lots identiques de graines germant à la lumière et à l'obscurité, et, par conséquent, les valeurs différentes que ces conditions donnent au rapport $\frac{CO^2}{O}$. Je me suis servi, pour cette étude, d'appareils très-simples, analogues à ceux qui ont été employés pour ces dosages par M. Boussingault et plus récemment par M. P. Bert. Mes expériences ont eu lieu à la lumière diffuse et à l'obscurité, afin d'assurer l'identité de température ; elles ont porté sur deux graines de types opposés, l'une oléagineuse et albuminée, le ricin, l'autre féculente et sans albumen, le haricot. Enfin les conclusions suivantes sont basées sur les cas ou l'unanimité de germination a éé obtenue :

1° De même que dans les expériences précédentes, la quantité d'oxygène absorbé a été constamment plus considérable à la lumière qu'à l'obscurité ; mais ces nouvelles expériences ont eu lieu par une température moyenne plus élevée, ce qui explique peut-être que la différence dans les quantités d'oxygène absorbé à la lumière et à l'obscurité soit généralement moindre que dans la première série. Quant à la quantité d'acide carbonique exhalé, elle a été, pour les graines de ricin, un peu plus grande à l'obscurité qu'à la lumière ; mais le résultat a été différent pour les graines de *phaseolus multiflorus*.

2° A l'obscurité, le rapport $\frac{CO^2}{O}$ a été pour le haricot supérieur d'au moins $^1/_3$ à celui qui a été constaté pour le ricin. La durée de l'expérience me paraît influer sur le chiffre de ce rapport, Pour le ricin, il atteint 0 58 dans une expérience suspendue au quatrième jour, et il est égal à 0.77 pour une autre expérience qui n'a été arrêtée qu'après cinq jours. De même pour le haricot, ce rapport est de 1.14 après quatre jours et de 1.03 après le sixième jour. En résumé, la prolongation de l'expérience tend à rendre la relation $\frac{CO^2}{O}$ égale à l'unité, quelle que soit, d'ailleurs, sa valeur primitive.

3° En comparant le rapport $\frac{CO^2}{O}$ dans une même expérience, j'ai constaté qu'il y a toujours en faveur de l'obscurité un avantage de $^1/_4$ environ dans la valeur de ce rapport, ou, en d'autres termes, que, pour une même quantité d'oxygène absorbé, la graine placée à l'obscurité exhale plus d'acide carbonique que celle qui est maintenue à la lumière ; parfois même la quantité absolue d'acide carbonique exhalé à la lumière est inférieure à la quantité dégagée à l'obscurité. Enfin, tandis qu'à la lumière il y a toujours moins d'acide carbonique exhalé que d'oxygène absorbé, le contraire se produit à l'obscurité, où le chiffre de l'acide carbonique peut même dépasser celui de l'oxygène.

4° Ces faits expliquent la transformation de la légumine en asparagine. On sait, en effet, que l'asparagine, forme de transport des matières albuminoïdes de réserve dans la germination des légumineuses, ne disparaît que dans les plantes exposées à la lumière et persiste dans celles qui sont élevées à l'obscurité. Or, les recherches de M. Pfeffer ont montré que l'asparagine est plus pauvre en carbone et en hydrogène et plus riche en oxygène que la légumine et les autres matières protéiques. On comprend que la transformation de la légumine en asparagine ne s'effectue qu'à la lumière, puisque cet agent accélère l'absorption de l'oxygène. Mais cette condition ne suffirait point et la formation de l'asparagine ne serait point assurée si le volume de l'acide carbonique exhalé n'était

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, décembre 1880, p. 1271, 468e livraison, séance du 26 octobre.

inférieur à celui de l'oxygène absorbé. Il est très-probable qu'une partie de l'oxygène disparu, qu'on ne retrouve pas à l'état d'acide carbonique, a été fixée par les principes albuminoïdes au moment où ils forment de l'asparagine, substance qui semble se former dans la plupart des graines en germination. Enfin l'ensemble de ces observations ne permet-il pas de penser que les graines de plantes sauvages qui germent à la lumière se trouvent, toutes autres circonstances égales, d'ailleurs, dans de meilleures conditions d'organisation et de développement que celles des plantes cultivées, enterrées par la main de l'homme ? »

— Observations sur le rôle attribué au maïs employé comme aliment dans la production de la pellagre, par M. Tua. — « L'idée que la nourriture exclusive du maïs azyme pourrait exercer une influence fâcheuse dans l'économie d'individus même débiles paraît en contradiction avec les faits, car partout où l'on fait usage de maïs, c'est toujours à l'état azyme qu'il est mangé.

Le maïs forme aujourd'hui le fond de la nourriture d'une grande partie de la population nègre du centre de l'Afrique, et aucun des célèbres voyageurs qui viennent de la parcourir ne signale la pellagre, dont il faut attribuer la présence à des causes locales.

Le maïs forme, à lui seul, un aliment complet. Le pain n'est point dans les mêmes conditions et ne paraît pas pouvoir lui être substitué.

Tout ce qu'on pourrait souhaiter pour enrayer la grave affection dont il s'agit, c'est qu'une surveillance active et rigoureuse fût exercée sur la vente des denrées alimentaires dans les campagnes et qu'on améliorât les conditions hygiéniques générales des consommateurs. »

Séance du 29 novembre. — M. Dumas présente, au nom de MM. Edouard et Jules Brongniart, fils de M. Adolphe Brongniart, l'éminent et regretté doyen de la section de botanique, l'ouvrage intitulé : *Recherches sur les graines fossiles silicifiées des terrains d'Autun et de Saint-Étienne*, auquel il avait consacré les dernières années de sa vie, ouvrage dans lequel il a révélé une fois de plus toute la puissance de ses conceptions.

— Note relative à un Mémoire sur la vision des couleurs matérielles en mouvement de rotation et des vitesses évaluées en chiffres au moyen de l'appareil du général Morin, dit à *plateau tournant*, pour l'observation des lois du mouvement, par M. Chevreul.

— Sur l'oxydation spontanée du mercure et des métaux, par M. Berthelot. — « L'auteur a fait plusieurs expériences pour préciser les conditions dans lesquelles le mercure s'oxyde, soit à l'état de pureté, soit en présence des acides et des métaux alcalins, ainsi que la nature du produit de son oxydation.

Le mercure, de même que le fer, le zinc, le cadmium, le plomb, le cuivre, l'étain, éprouve, au contact de l'air, une oxydation superficielle, très-légère, d'ailleurs, et limitée par la difficulté du renouvellement des surfaces et par l'absence de contact qui résulte de l'oxydation commencée. Elle suffit pour former un voile qui ternit le métal et qui le protége, lorsqu'il est solide, contre une altération ultérieure. Pour que l'oxydation continue, il faut que ce voile se détache continuellement, comme il arrive pour la rouille du fer, formée dans l'air humide, ou pour l'hydrocarbonate de plomb, formé dans l'eau distillée, ou bien enfin pour le mercure, en raison de sa liquidité.

Cette oxydibalité s'accorde avec les données thermiques. En effet, l'oxydation du fer dégage par équivalent d'oxygène fixé : $+ 31^{Cal}.9$ (rouille) ; celle de l'étain : $+ 34^{Cal}.9$; celle du cadmium : $+ 33^{Cal}.2$; celle du zinc : $+ 41^{Cal}.8$; celle du plomb : $+ 26^{Cal}.7$; celle du cuivre : $+ 21^{Cal}.0$ (protoxyde) ; celle du mercure enfin : $+ 21^{Cal}.1$ (protoxyde). Bien que toute réaction exothermique ne s'accomplisse pas d'elle-même d'une manière nécessaire, cependant les nombres précédents mettent en évidence la possibilité d'une oxydation spontanée des métaux. En fait, tous les métaux précédents se ternissent à l'air. »

— Sur la propagation de la lumière. Mémoire de M. Gouy, présenté par M. Desains. — « Ce Mémoire a pour objet l'étude théorique de la propagation de la lumière, dans les

circonstances où la source de lumière et les divers corps dont on a à tenir compte, écrans, miroirs ou milieux transparents, se déplacent les uns par rapport aux autres, ou varient d'une manière quelconque. Je me suis proposé principalement de rechercher quelles relations existent entre la *vitesse de la lumière*, telle qu'on la mesure par les méthodes directes, et les autres éléments du mouvement lumineux. »

— Sur les équations différentielles linéaires à coefficients périodiques. Note de M. G. Floquet, présenté par M. Hermite.

— Sur une nouvelle propriété électrique du sélénium et sur l'existence des courants tribo-électriques proprement dits. Note de M. R. Blondlot. — « J'ai observé une propriété électrique nouvelle du sélénium, laquelle est mise en évidence par l'expérience suivante : A l'un des pôles d'un électromètre capillaire, on attache, au moyen d'un fil de platine, un fragment de sélénium recuit; à l'autre pôle, une lame de platine. Si l'on amène, en le tenant par un manche isolant, le sélénium au contact avec le platine, l'électromètre reste au zéro, comme on pouvait s'y attendre à cause de la symétrie du circuit; mais vient-on à frotter le sélénium contre la surface du métal, aussitôt l'électromètre est fortement dévié : on atteint facilement une déviation égale à celle que produirait un élément à sulfate de cuivre.

J'ai constaté que, ni le frottement de deux métaux l'un contre l'autre, ni celui d'un corps isolant contre un métal, ni, bien entendu, celui de deux corps isolants, ne peut produire de charge de l'électromètre capillaire.

Le courant produit par le frottement du sélénium est dirigé, à travers l'électromètre du sélénium non frotté au sélénium frotté. On peut s'assurer que le courant thermo-électrique, obtenu en chauffant le contact sélénium-platine, va du sélénium chaud au sélénium froid dans le circuit extérieur; par conséquent, le dégagement d'électricité que j'ai observé ne peut être attribué à la chaleur qui accompagne le frottement. »

— Action du phosphore sur les acides iodhydrique et bromhydrique. Note de M. Alb. Damoiseau, présentée par M. Berthelot.

— De la waldivine. Note de M. Ch. Tanret, présentée par M. Berthelot. — « 1. Le *Simaba waldivia* (Simarubées) croît en Colombie, où on le confond quelquefois, mais à tort, avec le *Simaba cedron*, de la même famille. Son fruit, d'une amertume extrême, partage ainsi avec celui de ce dernier la réputation des propriétés merveilleuses que dans les républiques de l'Équateur on attribue au cédron et dont plusieurs voyageurs ont déjà entretenu l'Académie. A la demande de M. Dujardin-Beaumetz, désireux d'en étudier l'action physiologique et thérapeutique, j'ai recherché et isolé les principes actifs de ces deux fruits, qui m'ont été obligeamment fournis par M. Restrepo. Seul, celui du waldivia a pu être cristallisé; je l'appellerai *waldivine*.

2. *Préparation.* — On épuise avec de l'alcool à 70 degrés le waldivia réduit en poudre très-fine, puis on distille. Le résidu, encore chaud, est agité avec une grande quantité de chloroforme qui s'empare de la waldivine, et la solution chloroformique, séparée avec soin, est distillée à siccité. On reprend le résidu par l'eau bouillante qui abandonne par refroidissement la waldivine cristallisée. Plusieurs cristallisations et traitements par le noir la donnent parfaitement blanche.

M. Ch. Tanret décrit avec beaucoup de soin les propriétés physiques et chimiques de la waldivine, mais laissant à M. Beaumetz le soin des propriétés physiologiques, que ce dernier n'a pu encore faire connaître, nous en resterons là pour le moment. »

— Analyse immédiate des tourbes; leur constitution chimique. Note de M. Ch. Er. Guignet, présentée par M. Thénard. — « Sous le nom générique de *tourbe* on comprend des matières fort diverses. Nos recherches ont porté sur des tourbes de formation très-moderne, de la vallée de la Somme. Ces produits se sont formés sous l'eau, en présence du carbonate de chaux.

Traitées par une petite quantité d'eau dans l'appareil à épuisement de M. Cloëz, toutes ces tourbes donnent une solution de couleur ambrée, contenant les acides autrefois nom-

més *crénique* et *apocrénique* par Berzélius. Ces acides rentrent, comme on voit, dans la série des corps humiques étudiés par M. Paul Thenard. L'eau dissout, en outre, un peu de sulfate de chaux, mais point de matières sucrées.

Les tourbes qui prennent naissance dans des terrains granitiques et sous d'autres climats contiennent beaucoup plus de matières solubles dans l'eau. Ainsi l'eau des marais tourbeux de Campos (province de Rio, Brésil) est parfaitement limpide et peut servir à la boisson ; mais elle possède une couleur de café un peu claire. La matière brune qui produit cette coloration donne par l'action de l'eau de chaux des corps bruns insolubles analogues à ceux de la tourbe des régions calcaires.

En remplaçant l'eau par la benzine dans le traitement des tourbes de la Somme, on dissout une matière cireuse peu abondante. Tout récemment, l'illustre auteur de la découverte des phosphates fossiles en France, M. de Molon, a trouvé en Bretagne une tourbe qui abandonne à la benzine et autres dissolvants analogues une quantité considérable d'une matière résineuse brune. En distillant cette tourbe dans le vide, sous l'action d'un courant de vapeur surchauffée, M. de Molon obtient une quantité de paraffine suffisante pour l'exploitation industrielle.

Employé comme dissolvant, l'alcool à 90 degrés donne avec les tourbes de la Somme une solution d'un vert très-clair qui laisse déposer par le refroidissement d'abondants flocons de cire végétale, identique à celle qu'on trouve dans les feuilles. Quant à la matière verte, elle a conservé les caractères de la chlorophylle. Bien qu'assez altérable, cette matière se conserve donc dans les tourbes de formation moderne, du moins en partie.

Outre les substances précédentes, les tourbes renferment des *glucosides* (ou composés analogues), dont la présence est facile à constater. »

— Sur la géologie du Sahara septentrional, par M. J. Roche.

— Sur quelques phénomènes d'optique et de vision ; par M. Trève. — « Certaines considérations théoriques que j'aurai, vraisemblablement, l'occasion de développer dans quelques mois, m'ont conduit à constater les phénomènes suivants :

Lorsqu'on examine une flamme de lampe à travers une fente fine, l'éclat de la flamme et les effets de diffraction produits varient beaucoup suivant que la fente est verticale ou horizontale. Dans le second cas, l'éclat est beaucoup plus considérable que dans le premier.

On peut fixer le disque dans lequel la fente est percée au bout d'un tube noirci de $0^m.1$ ou $0^m.2$ de longueur, et alors le phénomène présente un éclat et un intérêt tout spéciaux, si le tube renferme un prisme ou un système de prismes, analogue à celui des spectroscopes à vision directe. La fente doit être parallèle à la direction commune des arêtes réfringentes de ces prismes ».

M. C. Widemann adresse, par l'entremise de M. Jamin, une Note relative aux propriétés électriques du papier pyroxylé.

M. E.-J. Maumené adresse une Note relative à l'absorption de l'oxygène par le mercure. Les différences entre les résultats obtenus par les divers expérimentateurs seraient probablement dues, selon M. Maumené, à la quantité plus ou moins grande d'argent que contiendrait le mercure.

— M. Dubalen annonce à l'Académie la découverte d'une grotte préhistorique dans le département des Landes.

« Cette grotte, dite *du Pape*, ouverte au niveau de la vallée, est située à Brassempouy, dans le domaine de M. de Poudenx. Les premières fouilles ont fait découvrir quelques rares pièces, semblables à celles du Moustier, et une quantité assez considérable de silex de la forme de ceux de la Magdeleine, avec de belles gravures, de nombreux poinçons, dents percées, etc., une olive en pierre polie, semblable aux pierres de jet des peuplades de la Nouvelle-Calédonie, etc., etc. »

Séance du 6 décembre. — Sur le développement d'une fonction quelconque du rayon vecteur dans le mouvement elliptique ; par M. F. Tisserand.

— Réaction spectrale du chlore et du brome; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section de géométrie, en remplacement de *feu* M. Borchardt.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 50, M. Brioschi obtient 50 suffrages.

M. Brioschi est donc élu correspondant de l'Académie, à l'unanimité des suffrages.

— Sur l'action de l'eau, dans les applications de sulfure de carbone aux vignes phylloxérées. Note de M. J.-D. Catta, délégué de l'Académie. — Voici la conclusion à tirer des observations faites par l'auteur : « Les conditions des traitements au sulfure de carbone, traitements qui rendent tant de services à la viticulture, ne sauraient être trop bien connues. Tous ceux qui sont appelés à les appliquer devront donc se souvenir qu'une humidité légère du sol ou même la pluie survenant après l'injection, alors que le sulfure est déjà à l'état de vapeur, favorise l'action insecticide et la reprise de la végétation, tandis que l'introduction du liquide sulfocarbonique dans un terrain détrempé constitue un danger pour la vigne. »

— Sur l'essaimage du phylloxera, en 1880. Note de M. de Lafitte, délégué de l'Académie.

— Le *Mildew*, *Peronospora* des vignes. Note de M. Max Cornu. — « Le *Mildew*, introduit en Europe par les vignes américaines, commence à inquiéter les viticulteurs. C'est M. J.-E. Planchon qui l'a découvert l'an dernier (1) et l'a reconnu dans le midi de la France, de l'est à l'ouest.

Dès l'année 1873, j'avais signalé le danger de cette introduction, et depuis, à diverses reprises, j'y ai insisté; c'est aujourd'hui un fait accompli, et la situation actuelle nous crée de nouveaux devoirs.

Le *Mildew* sera dans peu de temps, peut-être l'an prochain, répandu sur toute la France, et il est encore presque inconnu dans les régions où il sévit.

Le champignon forme des taches blanches, nacrées à la face inférieure des feuilles. Au microscope, il apparaît comme constitué par des filaments dressés, munis de courts rameaux, parfois rameux eux-mêmes, insérés à angle droit et portant des spores nées à l'extrémité de longs stérigmates groupés à l'extrémité de ces rameaux.

Le mycélium du *Peronospora* s'insinue entre les cellules de la feuille; il n'y enfonce que des suçoirs; il ne traverse pas ces éléments et n'apparaît au dehors que par les pores naturels, les stomates : c'est pour cela que les efflorescences blanches du champignon sont confinées sur la face inférieure de la feuille et qu'on n'en voit pas d'ordinaire, du moins, sur les raisins et sur les rameaux.

L'aspect extérieur des feuilles attaquées par le champignon parasite varie considérablement, suivant l'âge des feuilles ou du champignon, la situation de celui-ci, la saison et les conditions de l'atmosphère; le champignon occupe toujours la face inférieure.

Cet aspect est quelquefois assez caractéristique et ne doit pas être confondu avec les effets de l'*oïdium*.

Plusieurs personnes ont considéré cette affection comme bénigne. M. J.-E. Planchon semble être de cet avis : la grappe, en effet, ne paraît pas être attaquée directement, comme par l'anthracnose ou l'*oïdium*; mais songeons que toutes les Péronosporées sont redoutables chacune sur la plante attaquée. D'après M. Oliver, de Collioure, dont le dévouement à la question viticole est bien connu, le *Mildew* peut devenir désastreux; il a déjà modifié la qualité du raisin (abaissé le titre du vin), et dans certains cas il l'a empêché de mûrir; enfin un certain nombre de vignes, et j'en ai vu quelques-unes à Banyuls-sur-Mer, ont, après la chute de leurs feuilles, émis des pousses nouvelles, dépensant déjà les réserves destinées à l'avenir. Cette végétation tardive est l'indice, chez beaucoup de plantes, d'un état indiscutable de souffrance et d'affaiblissement.

Il reste à indiquer les différences qui caractérisent les effets de l'*oïdium*, de l'anthrac-

(1) Voir séance du 6 octobre 1879, *Moniteur scientifique*, numéro de novembre 1879, p. 1193, 445e livraison.

nose, du *Peronospora*, ainsi que les méthodes qui permettront peut-être d'enrayer la marche de leur dissémination. »

— Nouveau procédé pour la destruction du kermès du figuier. Note de M. P. Gennadius. « Les cochenilles sont des insectes qui causent souvent des dégâts énormes à l'arboriculture méridionale. Ainsi, il y a des années où nos récoltes d'oranges, de citrons, d'olives et de figues sont décimées par différentes espèces de cette famille. Tous les moyens qu'on a proposés jusqu'à ce jour pour la destruction de ces parasites sont imparfaits ou inapplicables dans la grande culture.

Le *Ceroplastes rusci* est l'insecte le plus nuisible au figuier. Ce gallinsecte se multiplie parfois tellement, qu'il arrive à presque couvrir les feuilles, les fruits et les branches de cet arbre. Le figuier ainsi attaqué s'épuise, et quelquefois on est forcé de l'arracher. En Grèce, j'ai vu des centaines de figuiers, attaqués par cette cochenille, perdre entièrement leurs fruits pendant deux années de suite, ce qui arrive d'ailleurs souvent en Italie, dans le midi de la France et ailleurs.

En Messénie, où le figuier se cultive en grand, quand cet arbre est attaqué par le *Ceroplastes*, les cultivateurs, vers le mois d'août, après avoir cueilli les fruits les plus sains, enlèvent et brûlent ou jettent à la mer toutes les feuilles et les rameaux les plus attaqués. Par ce procédé, ils arrivent non-seulement à diminuer le nombre des parasites, mais à faire disparaître même une partie (souvent assez considérable) des insectes attachés sur les branches et les fruits de l'arbre, lesquels n'ont pas été enlevés.

Cette disparition pour ainsi dire spontanée, j'ai dû l'attribuer à la déperdition du latex, provoquée par les plaies causées à l'arbre par l'enlèvement de ses feuilles et de quelques-uns de ses rameaux. J'ai alors pensé que, si cette interprétation était juste, on pourrait en profiter pour se débarrasser des parasites en forçant l'arbre, au moyen de plusieurs plaies, à perdre une grande quantité de latex.

Pendant le mois de juin 1879, j'ai fait plusieurs incisions longitudinales sur le tronc et les branches les plus grosses de deux figuiers attaqués par ces insectes. Deux mois après, quand je les ai revus, ces figuiers ne portaient plus de parasites. Il est vrai que leurs fruits n'étaient pas aussi abondants que les années précédentes. Faut-il l'attribuer à la déperdition du latex, ou plutôt aux attaques antérieures des *Ceroplastes?* »

— Observations de la comète de 1880 (Hartwig), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'ouest); par M. G. Bigourdan.

— Sur la comète Hartwig (*d* 1880) et sur la comète Swift (*e* 1880). Note de MM. Schulhof et Bossert, présentée par M. Mouchez.

— Sur la méthode employée par d'Aubuisson, en 1810, pour la mesure des bases géodésiques. Lettre de M. Laussedat à M. le Secrétaire perpétuel. — « Je crois que toutes les personnes qui ont eu ou qui auront l'occasion de mesurer des bases me sauront gré de leur indiquer le passage suivant d'un Mémoire de M. d'Aubuisson, ingénieur des mines, lu à la classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut, le 26 mars et le 9 avril 1810, et sur lequel MM. Laplace, Biot et Arago avaient fait un rapport le 22 mai de la même année. Elles reconnaîtront sans doute que la nouvelle méthode, recommandée désormais exclusivement, si je ne me trompe, par la Commission géodésique internationale, a été pratiquée, il y a plus de soixante-dix ans, avec beaucoup d'habileté, par notre compatriote d'Aubuisson. » Suit le passage du *Mémoire sur la mesure des hauteurs à l'aide du baromètre*, par M. d'Aubuisson, ingénieur au corps impérial des mines, inséré dans le *Journal de physique*, cahiers de juin 1810, p. 43, et juillet, p. 5.

— Sur le calcul des hauteurs au moyen des observations barométriques. Note de M. A. Angot.

— Sur la distribution des températures dans les couches inférieures de l'atmosphère. Note de M. Ch. André.

— Sur la radiophonie. Note de M. E. Mercadier, présentée par M. A. Cornu. — « J'appelle *radiophonie* le phénomène découvert récemment par M. G. Bell, et dans lequel une radia-

tion (telle que celle qui constitue un rayon solaire), rendue intermittente suivant une période déterminée, produit, en tombant sur des corps taillés en lames, un son de même période.

En vue d'une application possible de ce phénomène à la télégraphie optique, j'ai dû l'étudier de près et j'ai obtenu des résultats dont voici les principaux :

I. — La radiophonie ne paraît pas être un effet produit par la masse de la lame réceptrice vibrant transversalement dans son ensemble, comme une plaque vibrante ordinaire.

II. — La nature des molécules du récepteur et leur mode d'agrégation ne paraissent pas exercer sur la nature des sons produits un rôle prédominant.

III. — Les sons radiophoniques résultent bien de l'action directe des radiations sur les récepteurs.

IV. — Le phénomène semble résulter principalement d'une action sur la surface du récepteur.

V. — Les effets radiophoniques paraissent être produits principalement par les radiations de grande longueur d'onde, dites calorifiques. »

— Sur l'existence de combinaisons perboriques. Note de M. A. Étard, présentée par M. Cahours. — « Dans une précédente communication (1) m'appuyant uniquement sur l'ensemble des connaissances classiques relatives au bore, j'émettais cette opinion que le bore, déjà exclu de la série du carbone, ne pouvait se placer en tête de celle de l'aluminium, auquel il ne ressemble en rien et j'arrivais à le placer en tête de la série du vanadium, qui présente des propriétés intermédiaires entre celles du carbone et du phosphore. En effet, malgré un écart considérable entre les poids atomiques du bore (11) et du vanadium (51), ces deux éléments présentent un grand nombre de propriétés analogues. Cette manière de voir m'ayant conduit à rechercher des combinaisons boriques plus oxigénées que Bo^2O^3, voici les résultats que j'ai obtenus :

L'acide borique n'est pas modifié par les oxydants ordinaires ; mais, en employant un artifice analogue à celui qui sert à transformer l'acide sulfureux en sulfate de plomb au moyen de PbO^2, on arrive à se procurer un composé plus riche en oxygène que l'acide borique; au moyen du bioxyde de baryum, par exemple, on obtient un sel renfermant $Bo^2O^7BaH^4 + H^2O$, soit $Bo^2O^4BaO + 3H^2O$, et que j'appellerai *perborate de baryum*. Pour préparer ce sel, je suis parti du bioxyde de baryum pur et cristallisé $BaO^2, 10H^2O$ de M. Berthelot. En versant un excès d'une solution saturée d'acide borique sur cet oxyde bien lavé, on le voit immédiatement foisonner et devenir amorphe. Ce nouveau précipité, lavé avec soin et séché sur l'acide sulfurique, possède la composition indiquée.

Le perborate de baryum est blanc, amorphe, insoluble ; il perd 6.3 pour 100 d'eau à 100 degrés, soit 1^{mol}. Au rouge sombre, il se convertit en borate de baryte Bo^2O^3BaO, en perdant 24.2 pour 100 d'eau et d'oxygène. Traité par les acides étendus, il dégage de l'oxygène, avec une légère effervescence, à la manière d'un carbonate. Avec l'acide chlorhydrique concentré à 40°-50 degrés, il y a dégagement de chlore. L'acide fluorhydrique le transforme en $BaFl^2$ (47.1 de baryum pour 100) et $BoFl^3$. Ce sel absorbe très-rapidement l'humidité de l'air, sans tomber cependant en déliquium ; il ne cède à l'eau aucun de ses éléments.

Le perborate de baryum peut être considéré comme dérivant de Bo^2O^4, oxyde correspondant à Va^2O^4. Le sel barytique que je viens de décrire fait la double décomposition avec le chlorure cuivrique ; il se forme $BaCl^2$ et un précipité ocreux perdant rapidement de l'oxygène. »

— Sur les cobaltamines. Note de M. Porumbaru, présentée par M. Friedel.

— Recherches sur l'anatomie comparée du système nerveux dans les divers ordres de la classe des insectes. Note de M. Ed. Brandt, presentée par M. E. Blanchard.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre, p. 1195.

— Sur une nouvelle forme de ver vésiculaire, à bourgeonnement exogène. Note de M. A. Villot, présentée par M. E. Blanchard.

— Mœurs d'un poisson de la famille des silures, le *callichthys faciatus*, Cuvier. Note de M. Charbonnier, présentée par M. de Quatrefages.

— Nouvelles recherches sur les saxifrages. Applications de leurs produits aux arts et à la thérapeutique. Expériences sur leur culture. Note de MM. Garreau et Machelart.— « Les Saxifrages, notamment les espèces à tiges frutescentes, fournissant des produits jusqu'ici inconnus, et pouvant être la source d'applications avantageuses, tant au point de vue de l'industrie qu'au point de vue de la thérapeutique, il nous a paru utile de communiquer à l'Académie les résultats de nos recherches.

Les souches de ces plantes contiennent : 1° un produit immédiat *nouveau*, bergenin ; 2° du tannin ; 3° de la fécule ; substances que l'on peut extraire 1° par l'éther aqueux, qui enlève le tannin, 2° en reprenant le résidu par l'alcool à 90 degrés bouillant, qui, après concentration, laisse cristalliser le bergenin.

Bergenin. — Après purification, le bergenin se présente sous la forme d'un corps solide, blanc, transparent, d'une amertume franche comme celle du café et de la quinine ; sa densité est de 1.5 ; il cristallise en tétraèdres, de sa solution alcoolique, et en prismes à base carrée terminés par un sommet dièdre, de sa solution aqueuse.

D'après les essais que nous avons tentés depuis plusieurs années, le bergenin constitue un agent thérapeutique important, destiné à combattre les maladies qui frappent et affaiblissent la résistance vitale. C'est un tonique névrosthénique puissant, qui vient, par ses effets thérapeutiques, se placer entre la quinine et la salicine. Quant à la souche qui le recèle, elle joint à ces propriétés celle d'un tonique astringent, qu'elle doit à la forte proportion d'acide quercitannique qu'elle contient.

Des essais de culture, faits par nous durant six années consécutives, démontrent que le *Saxifraga sibirica*, cultivé en terre meuble, telle que celle qui convient à la culture du lin, de la betterave, de nos céréales, n'exige que peu d'engrais azotés : cette plante ne produisant abondamment que des glucosides et des hydrates de carbone, substances dont les éléments sont empruntés plus abondamment à l'air qu'au sol dans lequel elle végète. »

— Sur un procédé de conservation des viandes, au moyen de la dextrine. Note de M. J. Seure. — « A propos d'une Note récente de M. Ed. Moride sur la préparation d'une nouvelle substance alimentaire, la *nutricine*, je demande à l'Académie la permission de lui faire connaître le résultat d'expériences auxquelles j'ai été conduit, il y a vingt mois, en observant que *la dextrine dessèche et conserve la viande.*

J'ai l'honneur de transmettre à l'Académie des échantillons des produits que j'avais obtenus.

« *Première expérience* (*échantillon n° 1*). — J'ai enfoui une tranche de viande maigre dans un lit de dextrine. J'adresse à l'Académie les quelques fragments qui me restent du morceau ainsi momifié. Je me suis assuré, avec le reste, que cette viande, placée dans l'eau, se sépare de la dextrine et reprend ses caractères physiques.

« *Deuxième expérience* (*échantillon n° 2*). — Viande grossièrement pulpée, mélangée sans précaution avec de la dextrine, de manière à obtenir une pâte épaisse. Cette pâte s'est desséchée à l'air, dans un moule de porcelaine, où elle est restée jusqu'à ce jour.

« *Troisième expérience* (*échantillon n° 3*). — Viande finement pulpée, pilée avec de la dextrine et coulée dans un moule. Le résultat a été, comme on peut le voir, un gâteau très-dur, très-sec, de bel aspect, bien homogène. »

Ces trois échantillons sont restés, *depuis vingt mois,* exposés à l'air, sur une planche, dans le haut d'une armoire.

— Les météores du 14 novembre 1880, observés à Moncaliéri (Italie). Note du Père Denza, présentée par M. Janssen.

— A quatre heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 10 novembre 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. A. Scheurer, Eug. Dolfus, Durand, Ehrmann, Jacquet, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Meunier, Jules Meyer, Nœlting, Prud'homme, Royet, Schœn, Gustave Schæffer, G. Steinbach, Vaucher, Witt, Witz, Jeanmaire. Total : vingt membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Camille Kœchlin recommande un mode d'emploi différent de celui qu'il a indiqué au sujet du naphtol employé comme antiputride dans les dissolutions d'albumine. Cette substance, simplement broyée à l'eau (à raison de 250 grammes par litre), y serait ajoutée en quantité convenable. De cette façon, la coagulation n'est pas à craindre.

M. A. Scheurer donne lecture du travail de M. Prud'homme, sur une nouvelle matière colorante dérivée de la céruléine, dont l'auteur avait donné un extrait à la dernière séance. L'impression en est votée.

M. Camille Kœchlin propose l'insertion au *Bulletin* d'une Note ayant pour objet de reconnaître que c'est à MM. Schæffer, Lalance et Comp., que l'on doit le procédé de vaporisage qui permet de diminuer considérablement l'emploi des doubliers au moyen du petit appareil à vaporisage continu de MM. Mather et Platt. — La proposition est adoptée.

M. le Secrétaire communique une lettre de M. Gartner, adressée à M. le docteur Jannasch, sur l'emploi que pourraient trouver dans l'industrie les algues, recueillies sur les côtes du Japon, comme succédanés de l'amidon, de la colle ou de l'albumine. M. Vaucher se charge d'examiner la question et fera venir à cet effet des échantillons des qualités les plus intéressantes. La lettre de M. Gartner sera déposée aux archives.

M. Trampedach, de Mitau, annonce qu'il a réussi à transformer le cérum du sang en albumine incolore, pouvant remplacer l'albumine d'œuf dans toutes ses applications. Il demande à concourir pour un prix de 17,500 francs, proposé, il y a quelques années, par la Société industrielle. Ce prix ayant été retiré, notification en sera faite à M. Trampedach, auquel un nouveau programme des prix sera envoyé. Sa lettre sera déposée aux archives.

Différents plis cachetés ont été ouverts à la dernière séance de la Société. Ceux qui sont du ressort du Comité de chimie sont les suivants :

N° 126. — Pli cacheté, déposé le 26 août 1867, par M. Camille Kœchlin : *Du rôle de la chaux dans les couleurs garance d'application*. Ce pli est retiré par son auteur et sera déposé aux archives.

N° 127. — Déposé par M. Durot, le 1er septembre 1867 : *Remplacement de l'huile de lin par la caséine dans la plupart des cas, entre autres dans les vernis où elle était indispensable.* — Mis aux archives.

N° 134. — M. Horace Kœchlin, 20 février 1868, traite de l'emploi des sels de chrome comme mordants. Tout ce qui a trait à cette intéressante découverte ayant été publié depuis dans les *Bulletins*, ce pli sera également déposé aux archives.

Deux plis cachetés de la maison Poirrier (contresignés Bardy), du 26 octobre 1867, traitent, le premier, de l'action des chlorures de benzyle, tolyle, etc., sur les violets de méthylaniline et violets à radicaux alcooliques dérivés de la rosaniline. Les violets qui résultent de cette réaction peuvent être teints en présence d'acide sulfurique. Ces procédés ont été publiés depuis. — Dépôt aux archives.

Le deuxième, de l'obtention d'un nouveau vert en faisant réagir sur la benzyle ou la di-benzylaniline sur la tolyle ou la di-tolylaniline, etc., tout corps susceptible d'éliminer de l'hydrogène à une température inférieure à 120 degrés (tels que l'iode, le chlore, les nitrates de mercure, de cuivre, etc.).

N. B. — Ces verts n'ont jamais eu un grand emploi dans l'industrie, à cause de leur peu de solubilité, d'autant plus que le vert au nitrate de méthyle fut découvert peu après. Ce n'est qu'en 1878 que Brooke, Simpson et Spiller, sont parvenus à les rendre applicables en les sulfo-conjuguant. — Ce pli sera déposé aux archives.

M. Witt annonce au Comité qu'il a repris l'étude du corps $C^{36}H^{29}N^5$, obtenu autrefois en traitant la diphénylnitrosamine $N = NO(C^6H^5)^2$ par l'aniline. Il a reconnu que le même dérivé se forme aussi en grande quantité par l'action du nitrosophénol $C^6H^4(NO)OH$ sur le chlorhydrate d'aniline. Très-probablement, l'azophénine obtenue par M. Kimich était le même corps, mais encore dans un état impur. Entre autres réactions caractéristiques, cette matière a la propriété de se convertir, si on la chauffe avec l'acide sulfurique concentré à 250 degrés, en une matière colorante nouvelle, qui ne se détruit pas encore en solution sulfurique au point d'ébullition de ce liquide. Par addition d'eau, elle donne une solution bleu de ciel, avec une forte fluorescence rouge, qui présente trois larges bandes d'absorption dans le rouge, le jaune et le vert. Les alcalis font passer cette solution au rouge violacé.

Le Comité remercie M. Witt de son intéressante communication, qui sera publiée aux *Bnlletins*, lorsque l'auteur aura terminé les recherches qu'il désire continuer sur ce sujet.

M. Scheurer annonce qu'il a été fait droit à une réclamation qu'il a adressée au secrétariat, à cause de l'irrégularité du format des procès-verbaux des séances du Comité, envoyés aux différents membres en feuilles détachées. A l'avenir, le format sera uniforme. — Approuvé.

M. Horace Kœchlin soumet au Comité de forts jolis échantillons unis, teints avec deux nouvelles matières colorantes découvertes par M. Witt et qui viennent d'être brevetées par leur auteur. Le violet neutre et le rouge neutre paraissent appelés à trouver un emploi considérable dans l'industrie.

La séance est levée à sept heures.

REVUE DES JOURNAUX ITALIENS

Par M. VERNON.

Observations sur l'acide digallique.

Par M. HUGO SCHIFF.

L'auteur a appelé « *acide digallique* » le composé $C^{14}H^{10}O^9$ qui correspond à une première anhydride de deux molécules d'acide gallique.

L'acide digallique prend naissance dans l'action de l'oxychlorure de phosphore ou de l'acide arsénique sur l'acide gallique, et possède les propriétés caractéristiques de l'acide tannique avec lequel il paraît identique.

L'auteur essaya de préparer l'acide digallique au moyen du tannin, en traitant ce dernier par l'anhydride acétique, séparant le glucose acétique de l'acide acétotannique et décomposant ce corps par la magnésie ou l'oxyde de plomb.

A la même époque, M. Leowe arrivait à préparer de l'acide tannique ne renfermant que des quantités inappréciables de glucose, en traitant le tannin commercial par l'éther anhydre, ou par l'éther acétique en présence d'une solution de chlorure de sodium, ou encore par dialyse d'une solution alcoolique de tannin traité préalablement par l'éther.

L'auteur se procura d'autres échantillons d'acide tannique pur qu'il analysa ; un préparé par M. E. Schering, de Berlin, ne renfermait que 2.7 pour 100 de glucose; d'autres en renfermaient 3 à 4 pour 100.

Toutes ces préparations se comportent avec les réactifs exactement comme l'acide digallique préparé avec l'oxychlorure de phosphore ou l'acide arsénique.

L'auteur a observé que la transformation de l'acide gallique en [acide digallique, par une petite quantité d'acide arsénique, n'était pas aussi complète qu'il l'avait supposé et publié dans un premier Mémoire (1); il ne se forme au contraire qu'une petite quantité d'acide digallique. La cause de cette erreur est que l'acide gallique se dissout en grande quantité dans une solution chaude d'acide digallique. Par refroidissement cette solution montre un curieux phénomène de sursaturation; quelquefois une telle solution se maintient plusieurs semaines; et même en introduisant un cristal d'acide gallique, la cristallisation ne commence que quelques jours plus tard. La cristallisation est facilitée par agitation avec du verre pilé.

Si dans un tel liquide on précipite l'acide digallique par une solution de sel marin, le précipité amorphe entraîne avec lui la majeure partie de l'acide gallique; il en est de même si on précipite l'acide arsénique par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure d'arsenic formé détermine la cristallisation de l'acide gallique.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas complètement l'arsenic dans une solution d'acide digallique; une solution arsenicale d'acide digallique saturée d'hydrogène sulfurée laissée en repos pendant plusieurs jours, contient encore de l'arsenic. Cela est dû, sans doute, à la solubilité du sulfure d'arsenic dans les solutions d'hydrogène sulfuré et d'acide digallique. L'auteur effectue cette séparation en employant l'éther renfermant de l'alcool, et d'autres procédés connus. L'acide digallique obtenu contient toujours des traces d'arsenic.

Ni l'acide arsénique, ni l'acide gallique, ni le mélange des deux acides ne donnent les réactions caractéristiques du tannin; mais ces réactions apparaissent complètement si on fait bouillir le mélange pendant quelques minutes; ainsi, par exemple, l'acide gallique pur ou mélangé d'acide arsénique, ne précipite pas le sulfate de quinine; l'acide digallique, au contraire, naturel ou artificiel, précipite abondamment, en présence ou non d'acide arsénique.

Dans la préparation de l'acide digallique, il faut éviter l'emploi d'un excès d'acide arsénique, car, en solution aqueuse, il empêche non-seulement la transformation de l'acide gallique, mais décompose aussi, pendant la précipitation à l'hydrogène sulfuré, l'acide digallique formé.

En effet, si on ajoute à une solution d'acide digallique, saturée d'hydrogène sulfuré, une petite quantité d'acide arsénique, le précipité de sulfure d'arsenic formé entraîne avec lui de l'acide gallique que l'on peut séparer par l'eau bouillante; en répétant ce traitement, une nouvelle quantité d'acide gallique se sépare et la solution s'appauvrit en acide digallique. Le tannin naturel, dans les mêmes conditions, se dédouble également, mais un peu moins facilement. L'acide gallique séparé par l'eau bouillante du sulfure d'arsenic renferme un peu d'acide digallique, la solution montre le phénomène de sursaturation, l'acide gallique cristallise lentement. De la même solution, il se sépare toujours de grands cristaux colorés d'acide gallique (fondant à 235°-240 degrés) à côté de petits cristaux incolores.

Pour préparer l'acide digallique, l'auteur conseille de prendre 8 à 10 parties d'acide arsénique.

L'acide digallique naturel ou artificiel est soluble dans l'éther acétique qui l'extrait de la solution aqueuse.

(*Gazzetta chimica Italiana*, 9—p. 1.)

Sur l'acide α-isochlorobutyrique et quelques-uns de ses dérivés.

Par M. Luigi Balbiano.

L'auteur a étudié l'action limitée du chlore sec sur l'acide isobutyrique.

L'acide isobutyrique employé fut préparé en saponifiant l'isobutyrate d'isobutyle bouillant à 148°-150 degrés, obtenu par oxydation à basse température de l'alcool butylique de fermentation.

(1) *Gazzetta chimica Italiana*, t. III, p. 359.

L'acide isobutyrique, bouillant à 151°-153 degrés, fut soumis à l'action du chlore sec, sous l'influence de la lumière solaire, à une température de 90° à 95 degrés ; la quantité de chlore nécessaire pour former un produit monochloré ne fut pas dépassée.

Le produit obtenu ne cristallise pas à — 20 degrés, il bout à 170 degrés, en se décomposant ; on le convertit en sel éthylique, au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique.

L'isochlorobutyrate d'éthyle, purifié par distillation fractionnée, est un liquide incolore bouillant à 148°.5-149°.5 (à 0°.749^{m}) ; sa densité à 0 degré, rapportée à celle de l'eau à 0 degré, est de 1.0619 ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, peu soluble dans l'eau qui le décompose à l'ébullition. Comme par décomposition avec la potasse, de diverses portions de l'isochlorobutyrate d'éthyle, on n'obtient qu'un seul acide oxyisobutyrique, on peut en conclure qu'il ne s'est formé qu'un seul produit monochloré.

Acide oxyisobutyrique. $C^4H^8O^3$. En saponifiant l'éther isochlorobutyrique par la soude ou la baryte, trois acides prennent naissance : l'acide oxyisobutyrique, un acide de la série acrylique, et de l'acide dibutyllactique. Pour les séparer, on précipite la baryte par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther le liquide filtré, l'acide dibutyllactique se sépare sous forme de précipité amorphe ; la solution éthérée abandonne par évaporation un liquide huileux, qui, mis sous un excicateur, laisse déposer des cristaux d'acide oxyisobutyrique que l'on sépare, par filtration, du liquide qui renferme l'acide de la série acrylique.

L'acide oxyisobutyrique à l'état pur cristallise en fines aiguilles ou en tables ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il fond à 79°.3 et se sublime à basse température.

Le sel de zinc $(C^4H^7O^3)^2Zn2H^2O$, cristallise en tables ou en petits prismes ; peu soluble dans l'eau froide, un peu plus à chaud, il perd son eau de cristallisation à 100 degrés.

Acide métacrylique. L'acide de la série acrylique, retiré de la solution aqueuse, est en trop petite quantité pour être analysé ; ses réactions le désignent comme étant l'acide métacrylique ; il reste fluide à — 10 degrés, se combine avec le brome pour donner un produit bromé insoluble dans l'eau.

Acide dibutyllactique. $C^8H^{14}O^5$. L'acide amorphe, précipité par l'éther, est dissous dans l'eau, transformé en sel de plomb, par précipitation avec l'acétate de plomb, puis décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide dibutyllactique est une masse amorphe transparente, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther.

Chauffé à 120 degrés, il commence à brunir, sans fondre ; à 150 degrés, il fond en se décomposant.

L'acide oxyisobutyrique obtenu de l'éther isochlorobutyrique est identique avec celui décrit par Markownikoff, obtenu avec l'acide bromoisobutyrique et qui a été reconnu comme ayant la formule :

Selon toute probabilité l'acide métacrylique se forme suivant l'équation :

$$C(CH^3)^2Cl.COOC^2H^5 + 2NaOH = CH^2 = C(CH^3).COONa + NaCl + H^2O + C^2H^5OH$$

L'acide dibutyllactique se produit suivant l'équation :

$$2C(CH^3)^2Cl.COOC^2H^5 + 4NaOH = C^8H^{12}O^5Na^2 + 2NaCl + H^2O + 2C^2H^5OH$$

Or deux molécules d'acide oxyisobutyrique peuvent se condenser en perdant une molécule d'eau et donner naissance aux trois composés isomères :

$$\begin{array}{ccc} (CH^3)^2 & & (CH^3)^2 \\ \| & & \| \\ COH & & COH \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \searrow O \swarrow & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} (CH^3)^2 & & & & \\ \| & & & & \\ COH & & & & (CH^3)^2 \\ | & & & & \| \\ CO & - & O & - & C \\ & & & & | \\ & & & & COOH \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} (CH^3)^2 & & & & (CH^3)^2 \\ \| & & & & \| \\ C & - & O & - & C \\ | & & & & | \\ COOH & & & & COOH \end{array}$$

(I) (II) (III)

La formule III seule satisfait à tous les résultats obtenus.

(*Gazzetta chimica Italiana*, 8, p. 371-379.)

Recherche du phosphore dans les urines, dans les cas d'empoisonnement; produits qui s'y rencontrent

Par M. F. Selmi.

Dans une Note publiée en 1874, l'auteur annonçait que l'urine, émise par une personne ayant absorbé du phosphore, contient des produits phosphorés volatils, qui ne se rencontrent pas dans l'urine normale. Cette observation avait été corroborée par des recherches sur les urines de chiens auxquels on avait administré du phosphore.

En 1878, MM. Léon Pesci et César Stroppa, élèves de M. Selmi, étaient arrivés aux mêmes conclusions, en examinant l'urine d'un individu empoisonné par le phosphore.

Enfin, M. Bouis, dans son traité de médecine légale (1), annonce que, dans le même cas, les urines sont quelquefois albumineuses et contiennent du phosphore.

Malgré l'importance de la question et la valeur des travaux précédents, quelques toxicologues considèrent comme inutile la recherche du phosphore dans les urines et se contentent de reconnaître si elles sont albumineuses.

M. Selmi ayant eu de nouveau à sa disposition les urines d'un homme empoisonné par le phosphore, résolut de répéter ses travaux antérieurs et, en même temps, d'étudier un nouveau procédé permettant de mieux reconnaître à quel état se trouve le phosphore qui n'est pas à l'état d'acide phosphorique.

L'urine examinée provenait d'un homme âgé de trente et un ans, qui, le 2 mars, vers sept heures du soir, avait avalé un verre d'eau vinaigrée, dans laquelle il avait fait macérer quatre paquets d'allumettes. A onze heures du soir, il commençait à être très-agité; vers le matin, violentes douleurs à l'épigastre et à l'abdomen; deux heures après, vomissements fréquents jusqu'à six heures du matin.

Dans la soirée du 3, il fut porté à l'hôpital; le jour suivant on lui fit prendre un purgatif et de la magnésie; le 5, on commença à lui administrer de l'essence de térébenthine.

La première urine fut recueillie dans la nuit du 4 au 5; les deux autres du 5 au 6 et du 6 au 7. Le 24 le malade fut en voie de guérison.

(*Notice fournie par M. le docteur Romlot, médecin assistant à l'hôpital majeur de Bologne.*)

URINE DU PREMIER JOUR

L'urine, assez colorée, n'exhale pas d'odeur spéciale; chauffée elle se trouble un peu, réaction acide; un papier imprégné de nitrate d'argent, exposé au-dessus, se noircit en une demi-heure.

L'urine est traitée par l'hydrate de baryte jusqu'à réaction alcaline permanente, puis additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ($2\ ^1/_2$ vol.); on laisse en repos en plaçant dans le col du récipient deux papiers réactifs, un imprégné d'acétate de plomb et l'autre de nitrate d'argent. Après un jour, le papier de plomb n'a pas changé, celui au sel d'argent est légèrement noirci,

Le liquide alcoolique est séparé du précipité; le précipité lavé à l'alcool est délayé dans l'eau, puis introduit lentement dans un appareil à hydrogène en marche; le gaz lavé

---

(1) *Manuel complet de Médecine légale*, par Briand, Chaudet et Bouis.

traverse une solution de nitrate d'argent. L'opération, conduite lentement, dure deux jours; après ce temps, le nitrate d'argent renferme, en petite quantité, des flocons noirs qui, traités convenablement, donnent le précipité caractéristique de phosphomolybdate d'ammoniaque.

De cette expérience, il ressort que la quantité de phosphore converti en acides minéraux est assez minime. Le liquide alcoolique est légèrement alcalin, on le soumet à la distillation dans un courant d'acide carbonique ; les gaz non condensés traversent une solution de nitrate d'argent. Après la distillation la solution argentique tient en suspension un léger précipité noir ; par un traitement convenable de la solution de nitrate d'argent, on obtient la réaction de l'acide phosphorique. L'acide carbonique a donc entraîné un composé phosphoré (phosphore, hydrogène phosphoré ou un composé phosphoré volatil), capable de réduire les sels d'argent.

La distillation de l'alcool est continuée au bain-marie. Le distillat alcoolique est parfaitement incolore, il a une réaction alcaline ; la partie aqueuse restant dans la cornue possède une réaction acide.

Essayé avec les solutions alcooliques de nitrate d'argent et de bichlorure de mercure, on obtient avec la première un léger brunissement, avec l'autre un trouble jaune qui augmente un peu après quelque temps. Le distillat alcoolique ne renferme donc pas de phosphore à l'état libre ni à l'état d'hydrogene phosphorè; on l'acidule alors avec de l'acide sulfurique dilué, et on distille l'alcool dans un courant d'acide carbonique. Le liquide aqueux, restant dans la cornue, est incolore, légèrement trouble.

Une portion oxydée avec l'acide nitrique donne, après un traitement approprié, la réaction de l'acide phosphorique. Le reste est saturé par la baryte, puis repris à l'éther ; par évaporation, l'éther laisse un résidu, qui, additionné d'une goutte d'eau acidulée d'acide chlorhydrique, précipite avec l'*acide iodhydrique ioduré*, le *tannin*, le *tétrachlorure de platine*, en donnant, avec ce dernier, un précipité cristallin jaune, ressemblant au chloroplatinate d'ammonium.

La présence d'ammoniaque est rendue certaine avec le réactif de Nesler. En outre de l'ammoniaque, il y a donc une autre base qui précipite avec le tannin et l'acide iodhydrique ioduré ; cette base ne renferme pas de phosphore.

Le liquide urineux, resté dans la cornue, après la distillation de l'alcool, est jaune sombre, réaction acide. On le rend alcalin avec la baryte, puis on l'agite avec le chloroforme.

Le chloroforme distillé laisse un résidu jaune-brun, dont une partie se dissout dans l'eau, en donnant une solution incolore, l'autre partie est soluble dans l'alcool.

La solution aqueuse possède une saveur amère, elle est neutre au papier réactif. Elle précipite avec le *tannin*, avec l'*acide iodhydrique ioduré*.

Ne donne rien avec le *chlorure de platine*.

Trouble avec le *chlorure d'or* suivi de réduction de la liqueur.

Se trouble aussi avec le *bichlorure de mercure*.

Le chloroforme distillé a une réaction alcaline ; acidulé avec de l'acide chlorhydrique, étendu, puis évaporé à basse température, il laisse dégager, à un certain degré de concentration, l'odeur de la conicine ; desséché sur la potasse on a une matière blanche exhalant une odeur de conicine. Dissoute dans l'eau, puis additionnée d'un alcali, elle dégage une odeur de triméthylamine.

La solution donne, avec les réactifs, les résultats suivants :

Avec l'*acide tannique*, léger trouble.

Précipité cristallin, jaune, avec l'*acide iodhydrique ioduré*.

Avec le *tétrachlorure de platine*, précipité cristallin de la forme et couleur du chloroplatinate de triméthylamine.

Se trouble avec le *chlorure d'or*, sans le réduire.

Rien avec le *bichlorure de mercure*.

Précipité jaune clair avec l'*iodure de bismuth* et de *potassium*.

Ne précipite pas avec le *phosphomolybdate*; par concentration, la liqueur devient opaque et laisse un résidu blanc insoluble dans l'eau.

Rien avec le *nitrate de palladium.*

Cet alcaloïde ne contient pas de phosphore.

Le liquide aqueux, épuisé par le chloroforme, ne renferme pas de phosphore.

En résumé, l'urine du premier jour a donné les résultats suivants :

1° Elle dégage un produit volatil capable de réduire le nitrate d'argent, sans influencer l'acétate de plomb.

2° Contient une petite proportion d'albumine.

3° Renferme un des acides minéraux du phosphore, ou au moins un composé, précipitable par la baryte en solution alcoolique, capable de dégager de l'hydrogène phosphoré en présence de l'hydrogène naissant.

4° Fournit un produit phosphoré volatil, de l'ammoniaque et deux bases volatiles dont une est phosphorée ; ces substances distillent avec l'alcool.

5° Fournit aussi deux autres bases organiques non phosphorées, une fixe et l'autre volatile, que le chloroforme extrait du résidu aqueux restant après la distillation de l'alcool.

6° Avec la base volatile mentionnée, se trouve en petite quantité un produit possédant l odeur de la conicine, et aussi dans certaine circonstance l'odeur de la triméthylamine.

URINE DES DEUX JOURNÉES SUIVANTES

L'urine du second jour est un peu plus colorée que la précédente ; elle exhale une légère odeur aromatique; sa réaction est acide; elle ne laisse pas dégager de gaz ou vapeurs brunissant le papier au nitrate d'argent.

Chauffée, elle se trouble, en dégageant une odeur de résine; par addition de quelques gouttes d'acide nitrique le trouble augmente ; il se dépose ensuite des flocons blancs mêlés à quelques particules brunes; le précipité occupe environ un tiers du volume total. Elle renferme donc de l'albumine en assez grande quantité.

L'urine du troisième jour est plus colorée que la précédente; odeur aromatique, réaction acide.

Chauffée, elle se trouble légèrement; par addition d'acide nitrique, elle dégage une odeur de myrrhe, devient noire, puis laisse déposer, avec le temps, un précipité noir occupant $^{1}/_{10}$ du volume total du liquide.

Les recherches chimiques faites sur les deux urines réunies furent conduites comme pour l'urine du premier jour. Avec la baryte et l'alcool on obtient un précipité qui, en présence de l'hydrogène naissant, donne de l'hydrogène phosphoré.

Pendant la distillation de l'alcool, il se dégage de l'ammoniaque en assez grande quantité, une base volatile phosphorée, ainsi qu'un autre produit volatil également phosphoré.

Le chloroforme extrait de la partie aqueuse restant après la distillation de l'alcool une base spéciale qui diffère de celles obtenues dans le même traitement de la première urine, et qui renferme une assez forte proportion de phosphore.

Du présent travail, l'auteur tire les considérations suivantes :

Dans un cas douteux, où on suppose l'empoisonnement par le phosphore, l'examen de l'urine fournit des données précieuses et devient le seul moyen pour déterminer (le malade guérissant) si réellement la maladie provient de l'absorption du métalloïde ou d'une autre cause.

L'essence de térébenthine est réellement un antidote efficace ; car, après l'administration répétée de l'essence, l'urine cesse d'être albumineuse et renferme certains produits consécutifs qui montrent que l'altération produite par le phosphore, dans le plasma sanguin et les tissus, a cessé.

Les produits basiques, tous phosphorés, se forment sans doute dans la première partie

de la maladie et restent emmagasinés dans les viscères, foie ou autres, d'où ils sont ensuite éliminés à la faveur de l'essence de térébenthine.

Des produits rencontrés, il est manifeste qu'une partie du phosphore s'oxyde pour former des phosphates et des acides minéraux, pendant que l'autre partie désagrége les albuminoïdes et autres principes immédiats animaux, pour donner naissance à des composés phosphorés.

Dans la période active du toxique, avant que l'antidote n'ait été administré, ou quand il commence à peine à influer, il se forme avec les produits volatils une base possédant l'odeur de la conicine; un composé basique analogue se rencontre aussi parmi les produits de la putréfaction cadavérique, et de la décomposition à basse température de l'albumine.

L'augmentation de l'ammoniaque et la diminution de l'albumine font supposer que le phosphore, influencé par l'essence, intervient moins énergiquement pour décomposer les albuminoïdes.

L'examen de l'urine peut aider efficacement à établir le diagnostic alors que le médecin se trouve en présence d'un de ces ictères graves dont les symptômes et les lésions des organes se confondent avec les effets pathologiques de l'empoisonnement par le phosphore.

(*Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de Bologne.* Série IV, tome I.)

P. S. — Nous recevons de M. Selmi un nouveau travail : Recherches sur les urines phosphorées et sur la cervelle et le foie d'un empoisonné par le phosphore. Les résultats obtenus avec les urines phosphorées confirment en tous points le mémoire précédent. Nous donnons brièvement un résumé de l'examen de la cervelle et du foie.

La cervelle est fortement acide; à la distillation alcoolique il se dégage un produit volatil phosphoré qui se rencontre aussi dans l'urine; par un traitement convenable l'auteur a séparé trois phosphines, deux fixes et une volatile, toutes plus riches en phosphore que les bases de l'urine. Les deux bases fixes sont très-toxiques, la base volatile l'est beaucoup moins.

La matière grasse renferme un composé capable de donner de l'hydrogène phosphoré avec l'hydrogène naissant. Le précipité barytique dégage aussi de l'hydrogène phosphoré dans les mêmes conditions. Tous ces composés sont riches en phosphore. Une bonne partie du métalloïde ingéré s'est transporté dans la matière cérébrale.

L'examen du foie a été fait par MM. Selmi et Stroppa. Le précipité barytique insoluble dans l'alcool, est soluble dans l'eau; il ne dégage pas d'hydrogène phosphoré avec l'hydrogène naissant, les autres produits phosphorés du foie ne dégagent également pas d'hydrogène phosphoré dans les mêmes conditions. De cela, il ressort que les acides subsistant dans le foie sont au maximum d'oxydation. A la distillation alcoolique il ne se dégage que très-peu de produit phosphoré volatil. Les phosphines du foie sont volatiles, très-toxiques, très-difficilement oxydables; une d'entre elles est peu volatile et dégage une odeur semblable à celle de la conicine.

Sur l'action à basses températures de quelques ferments non organisés,

Par M. F. Selmi.

Fermentation amygdalique. — A la température de 0 degré, le dédoublement de l'amygdaline, en glucose hydrure de benzoyle acide cyanhydrique, se fait facilement. L'auteur essaya de répéter cette réaction à des températures inférieures.

Les expériences furent faites avec des amandes amères réduites en poudre, le liquide employé fut une solution de 10 parties de sel marin dans 100 parties d'eau. Dans une expérience préalable, il fut reconnu que le sel marin n'empêche pas la fermentation mais la retarde un peu.

A — 4 degrés, le dégagement d'acide cyanhydrique, indiquant le commencement de la réaction, ne se manifeste qu'après une heure et demie; après trois heures, le dégagement était abondant.

A — 15 degrés, la fermentation est considérablement retardée. Pour bien étudier la marche de la réaction à — 15 degrés, l'auteur disposa un appareil permettant de faire passer un courant d'hydrogène pur, refroidi, sur le mélange d'amandes amères en solution saline, puis à travers une solution étendue de nitrate d'argent. Après deux heures d'un lent et régulier dégagement gazeux, la solution argentique commence à se troubler; après six heures, un léger précipité floconneux se dépose; après huit heures, l'appareil démonté exhale une forte odeur d'essence d'amandes amères. Le précipité blanc recueilli traité par l'hydrogène sulfuré étendu, dégage l'odeur de l'acide cyanhydrique; le liquide filtré donne la réaction de l'acide cyanhydrique.

La production d'essence de moutarde se fait bien à la température ordinaire, en présence de sel marin; à — 20 degrés la réaction ne se produit pas, même après un contact de plusieurs heures.

Fermentation salivaire. — La salive humaine saturée de sel marin transforme rapidement l'amidon en glucose à la température de 0 degré.

A — 20 degrés la réaction ne commence à se produire qu'après trente minutes de contact, et n'est en pleine activité qu'au bout de cinquantes minutes.

Fermentation diastasique. — Une solution aqueuse de diastase, saturée de sel, convertit l'amidon en glucose, après une heure de contact à la température de 60 à 65 degrés. A basse température, la réaction ne se produit pas. Après quatre heures de contact, il n'y a pas trace de glucose; le même mélange étant abandonné ensuite, pendant seize heures à la température ordinaire, il ne se forme pas davantage de glucose,

Fermentation pancréatique. — Le suc pancréatique, saturé de chlorure de sodium, mis en présence d'amidon à la température ordinaire, le transforme très-rapidement en glucose; après cinq minutes, la formation de glucose est déjà opérée,

En répétant l'expérience, avec des liqueurs refroidies, dans un mélange de sel et de glace pilée, on constate la formation de glucose après douze minutes de contact,

(*Académie des sciences de Bologne*. Série III, t. X.)

Sur deux arsènes formées dans un estomac de porc salé avec l'anhydride arsénieux,

Par M. F. Selmi.

Dans une Note communiquée à la *Royale Academie des Linceis*, le 2 juin 1878 (1), l'auteur parlait d'une ptomaïne vénéneuse cristallisable, extraite, par l'éther, de cadavres exhumés dans lesquels on constata la présence d'arsenic,

Voulant étudier la formation des alcaloïdes spéciaux qui prennent naissance dans la matière animale en présence d'acide arsénieux, l'auteur abandonna un certain temps des viscères de porcs salés avec cet acide.

Les résultats que nous allons relater ont été obtenus avec un estomac de porc laissé pendant un mois et demi dans la saumure arsenicale. Le récipient qui le contenait fut tenu dans une chambre fraîche, non exposée au soleil.

Après le temps mentionné, le vase fut ouvert : il n'exhale pas d'odeur fétide, les viscères sont bien conservés.

La partie liquide, qui possède une réaction légèrement alcaline, est distillée dans un courant d'hydrogène.

Le distillat obtenu a une réaction alcaline. C'est un liquide clair, tenant en suspension quelques flocons de matière blanche onctueuse, que l'on sépare par filtration. Le liquide

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1400.

est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique, puis évaporé à sec au bain-marie, à basse température. On obtient un chlorhydrate blanc, cristallisé sous forme de croix, non déliquescent. Avec une goutte de soude, ce sel dégage une odeur rappelant un peu la triméthylamine, mais les réactions de cette base ne s'appliquent ni à la triméthylamine, ni aux autres méthylamines, ni à la propylamine. Le chlorhydrate de cette base volatile renferme de l'arsenic. Les réactions qu'il donne avec les réactifs généraux sont les suivantes :

Avec le *tannin*, pas de précipité. Précipité brun cristallisé avec l'*acide iodhydrique ioduré*.

Avec l'*acide picrique*, précipité cristallin, qui se convertit en longues aiguilles jaunes entrelacées.

Avec le *sulfate d'or*, pas de précipité ; à la longue dépôt pulvérulent de cristaux rudimentaires transparents.

Avec l'*iodure de potassium* et de *bismuth*, rien; après quelque temps, il se dépose quelques flocons jaunes.

Avec le *phosphotungstate de soude*, d'abord rien ; puis précipite blanc.

Avec le *tétrachlorure de platine*, immédiatement précipité granuleux jaune canari; le précipité examiné avec un grossissement de 600 diamètres est constitué par des octaèdres rentrant les uns dans les autres en formant une espèce de feuille ; quatre de ces feuilles sont accolées par la base en forme de croix.

Avec le *chlorure d'or* en solution concentrée, précipité peu abondant.

Avec le *bichlorure de mercure* en solution très-concentrée, léger trouble.

Le chlorhydrate recristallisé par lente évaporation, se présente sous la forme de cristaux blancs en croix transparents et de tables dentelées.

Des expériences physiologiques faites par le professeur Ciaccio, il ressort que cette ptomaïne est un poison violent, qui agit de la même façon que la strychnine.

Après les expériences sur la base volatile, l'auteur rechercha si, dans le liquide restant de la distillation et le résidu solide, il ne subsistait pas d'alcaloïdes fixes.

Ayant ajouté le résidu de la distillation à la partie solide, le tout fut acidulé avec de l'acide tartrique, puis épuisé à l'alcool. L'alcool séparé par filtration fut distillé dans le vide jusqu'à ce que tout l'alcool fût passé à la distillation. Il reste dans la cornue un liquide trouble brunâtre que l'on rend alcalin avec de l'hydrate de baryte, et l'on épuise à l'éther.

Le liquide éthéré est brun, de réaction alcaline; on le soumet à la distillation; l'éther recueilli, évaporé, abandonne un liquide qui dégage une odeur spéciale intolérable, différente de celle de la base volatile décrite; le chlorhydrate de cette base est déliquescent. La quantité en est trop petite pour permettre de l'étudier convenablement. Le résidu de la distillation de l'éther est brun, visqueux; réaction alcaline, quasi totalement insoluble dans l'eau; traité à chaud par de l'acide chlorhydrique dilué, il se sépare une matière grasse. La solution filtrée est colorée en jaune, on la purifie par un traitement en base et extraction à l'éther; par distillation de l'éther, il reste un résidu alcalin; odeur un peu cadavérique, presque incolore d'abord, qui brunit ensuite; insoluble dans l'eau. Traité à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à réaction faiblement acide, il donne une solution jaune, de saveur amère, qui picote et engourdit la langue; odeur déplaisante.

Avec les réactifs, se comporte comme suit :

Avec le *tannin*, précipité jaune, lent à se former.

Avec l'acide *iodhydrique ioduré*, précipité jaune-rouge, dépôt de gouttelettes brunes.

Avec le *chlorure de platine*, précipité pulvérulent jaune, non cristallin, même après plusieurs heures.

Avec le *chlorure d'or*, précipité jaune, suivi de la réduction du métal.

Précipité blanc jaunâtre avec le *bichlorure de mercure* et le *réactif de Meyer*.

Avec l'*iodure de bismuth* et de *potassium*, précipité jaune-orangé qui passe au rouge.

Avec l'*acide picrique*, précipité immédiat non cristallin.

Avec le *bichromate de potassium*, précipité jaune, puis rosacé.

Cet alcaloïde contient aussi de l'arsenic; il est très-toxique, il agit sur les centres nerveux de la vie animale, spécialement sur les centres nerveux respiratoires, et moins énergiquement sur les centres cardiaux.

(*Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de Bologne*. Série IV, t. I.)

REVUE DES JOURNAUX ALLEMANDS

COMBINAISONS DE L'ACIDE PHTALIQUE AVEC LES PHÉNOLS

Par M. Adolphe Bæyer (1).

INTRODUCTION

La continuation de mes premières recherches sur les phtaléines (2) m'a conduit dernièrement à modifier les formules de constitution que j'avais autrefois données à ces corps. J'envisageais, en effet, le premier représentant de cette classe, la phtaléine du phénol, comme une double acétone, d'après la formule :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} CO - C^6H^4OH \\ CO - C^6H^4OH \end{array}\right.$$

Le fait que, par fusion avec la potasse, ce produit donne de la bioxybenzophénone, était cependant en contradiction avec cette formule et ne pouvait s'expliquer qu'en admettant, pour la phénol-phtaléine, la formule de structure suivante :

$$\begin{array}{c} C^6H^4OH \quad C^6H^4OH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \text{———}| \\ \diagup \quad \diagdown \quad | \\ C^6H^4 - CO - O \end{array}$$

d'après laquelle, toutefois, on ne pouvait expliquer la stabilité du chlorure de la phénol-phtaléine, qui n'est pas altérée par ébullition avec la potasse caustique. On était en droit d'attendre qu'un corps possédant la constitution :

$$\begin{array}{c} C^6H^4Cl \quad C^6H^4Cl \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \text{———}| \\ \diagup \quad \diagdown \quad | \\ C^6H^4 - CO - O \end{array}$$

donnerait facilement, par fixation d eau, l'acide correspondant. La solution alcaline du chlorure de la phtaléine, traitée par un acide, régénère le chlorure inaltéré; mais, si on la fait bouillir avec de la poussière de zinc, il se forme un acide stable, identique avec le chlorure de phtaline, obtenu précédemment par l'action de l acide iodhydrique sur le chlorure de phtaléine :

$$\underbrace{\begin{array}{c} C^6H^4Cl \quad C^6H^4Cl \\ \diagdown \quad \diagup \\ |\text{—}C \\ | \qquad \diagdown \\ | \qquad\quad OH \\ C^6H^4 - COOH \end{array}}_{\text{Acide du chlorure de phtaléine (instable).}} \qquad\qquad \underbrace{\begin{array}{c} C^6H^4Cl \quad C^6H^4Cl \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ \diagup \\ C^6H^4 - COOH \end{array}}_{\text{Chlorure de phtaline.}}$$

On pourrait croire que ce second acide donnerait, traité à une température élevée par la chaux vive, le triphénylméthane bichloré :

(1) *Annalen der Chemie*, t. CCII, p. 36.
(2) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 53.

$$\begin{array}{c} C^6H^4Cl\,C^6H^4Cl \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

il n'en est rien, malheureusement; la masse entière charbonne et l'on ne peut donc se servir de cette réaction pour démontrer l'exactitude de la nouvelle formule. Cette démonstration peut se faire très-facilement en partant de la phtalophénone de Friedel et Crafts, qui représente la substance-mère des phtaléines. Les expériences exécutées sur la phtalophénone ont déjà été en partie décrites ici (1). Nous rappellerons seulement qu'en partant de la phtalophénone, on arrive par des réactions très-simples à reproduire synthétiquement de la phénolphtaléine identique à celle obtenue au moyen du phénol et de l'anhydride phtalique.

La phénolphtaléine présente deux endroits facilement attaquables : les deux oxhydryles et le groupe anhydride. Les restes phénoliques montrent toutes les propriétés des phénols polyatomiques; ils donnent un éther biacétylique, un produit de substitution tétrabromé, etc. La position des oxhydryles, relativement au carbone méthanique, n'a pas encore été déterminée directement; elle appartient probablement à la série para, car les phénols où la position para est déjà occupée ne donnent qu'un anhydride, mais pas de phtaléine proprement dite. La meilleure manière de déterminer directement le lien chimique serait de le déterminer dans la bioxybenzophénone qui se forme au moyen d'une réaction très-nette, par fusion de la phénolphtaléine avec la potasse :

$$C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CO \\ O\text{——}\rfloor \end{cases} + H^2O = C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ O \end{cases} + C^6H^5CO^2H$$

On distingue du premier coup, à la simple inspection de la formule de la phénolphtaléine, les analogies profondes qui existent entre ce corps et la fuchsine et l'aurine :

$$\underbrace{C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CO \\ O\text{——}\rfloor \end{cases}}_{\text{Phénolphtaléine}} \qquad \underbrace{C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4 \\ O\diagup \end{cases}}_{\text{Aurine.}} \qquad \underbrace{C\begin{cases} C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4\text{——}\rceil \\ NH^2Cl\text{——}\rfloor \end{cases}}_{\text{Fuchsine.}}$$

La formation d'un composé leuco (la phénolphtaline) par la réduction de la phénolphtaléine est aussi complétement analogue à la production de la leucaurine et de la leucaniline, et finalement ces trois corps donnent tous, par fusion avec la potasse ou en chauffant avec de l'eau, la même bioxybenzophénone fondant à 210 degrés.

La phtaline ou acide bioxytriphénylméthanecarbonique donne, par réduction avec l'amalgame de sodium en solution acétique, le phtalol :

$$C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CH^2OH \\ H \end{cases}$$

La phtaline donne, par élimination d'eau, la phtalidine, et cette réaction est indépendante de la présence des restes phénoliques, car la substance fondamentale de la phtaline, l'acide triphénylméthanecarbonique, donne, traité par l'acide sulfurique concentré, le phénylanthranol :

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1264.

$$C \begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^4COOH \\ H \end{cases} = \text{(}C^6H^5\text{)}C \begin{cases} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{cases} C-OH = C^6H^4 \begin{cases} C(C^6H^5) \\ C(OH) \end{cases} C^6H^4 + H^2O$$

qui, chauffé avec la poussière de zinc, donne le phénylanthracène :

$$C^6H^4 \begin{cases} C(C^6H^5) \\ C(H) \end{cases} C^6H^4$$

Finalement, le phénylanthracène et le phénylanthranol donnent le phényloxyanthranol correspondant à l'anthraquinone :

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} C^6H^4}_{\text{Anthraquinone.}} \qquad \underbrace{C^6H^4 \begin{cases} C(OH)(C^6H^5) \\ CO \end{cases} C^6H^4}_{\text{Phényloxyanthranol.}}$$

C'est ainsi que la phtaline donne d'une manière correspondante la phtalidine, et celle-ci, à son tour, la phtalidéine :

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{cases} C(C^6H^4OH) \\ C(OH) \end{cases} C^6H^3OH}_{\text{Phtalidine.}} \qquad \underbrace{C^6H^4 \begin{cases} C(OH)(C^6H^4OH) \\ C{=}O \end{cases} C^6H^3OH}_{\text{Phtalidèine.}}$$

On peut grouper de la manière suivante les dérivés de la diphénylphtalide ou phtalophénone et de la phénolphtaléine.

Diphénylphtalide.

DÉRIVÉS DU

Triphénylméthane.	*Phénylanthracène.*
Diphénylphtalide.	Phényloxyanthranol.
Acide triphénylméthane-carbonique.	Phénylanthranol.
	Phénylanthracène.

Phénolphtaléine.

Phénolphtaléine.	Phtalidéine.
Phénolphtaline.	Phtalidine.
Phénolphtalol.	

CHAPITRE PREMIER

DÉRIVÉS DE LA DIPHÉNYLPHTALIDE APPARTENANT AU GROUPE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

1. — *Diphénylphtalide* ou *phtalophénone.*

Les meilleures proportions à employer sont, pour 80 grammes de chlorure de phtalyle, 320 grammes de benzine cristallisable et 60-70 grammes de chlorure d'aluminium qu'on

ajoute peu à peu au liquide maintenu exactement à 40 degrés. L'action dure à peu près deux heures, au bout desquelles on distille l'excès de benzine.

La masse visqueuse restante, bouillie à plusieurs reprises avec de l'eau et un peu de soude caustique, devient granuleuse; on la purifie par cristallisation dans l'alcool.

La diphénylphtalide fond à 110 degrés, cristallise en aiguilles incolores et se dissout en vert-jaune dans l'acide sulfurique concentré; la solution devient violette en chauffant et il paraît se former l'acide sulfoconjugué du phényloxyanthranol.

2. — *Acide orthotriphénylcarbinol-carbonique.*

En faisant bouillir la diphénylphtalide avec un grand excès de potasse alcoolique, le liquide reste clair, même après addition d'eau, si, toutefois, on a prolongé l'action assez longtemps. Il contient alors le sel de potassium du nouvel acide susmentionné, qu'on ne parvient pas à obtenir à l'état libre. En traitant, en effet, la solution par un acide, il se régénère de la diphénylphtalide avec élimination d'eau :

$$C\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^4 COOK \\ OH \end{cases} + HCl = KCl + H^2O + C\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^4 \diagdown \\ O \text{———} CO \end{cases}$$

3. — *Acide triphénylméthane-carbonique.*

On le prépare en faisant bouillir pendant quelques instants la solution potassique de l'acide carbinol décrit précédemment, avec de la poussière de zinc. On précipite l'acide de la solution par un acide minéral énergique et on purifie par cristallisation dans l'alcool. On l'obtient ainsi sous forme d'aiguilles incolores, qui fondent à 155-157 degrés. L'acide triphénylméthane-carbonique est un acide énergique qui décompose le carbonate de calcium, avec formation d'un sel soluble. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'acide acétique et les alcalis libres ou carbonatés. Il peut être distillé sans décomposition. Fondu avec l'hydrate de baryum jusqu'à dégagement de l'eau de cristallisation, il donne ensuite à la distillation sèche du triphénylméthane pur en quantité presque théorique.

CHAPITRE II

DÉRIVÉS DE LA DIPHÉNYLPHTALIDE APPARTENANT AU GROUPE DE L'ANTHRACÈNE;

PAR M. A. SCHILLINGER.

---

1. — *Phénylanthranol.*

La réaction caractéristique de l'acide triphénylméthane-carbonique est la formation d'un corps appartenant à la série de l'anthracène par l'action des agents déshydratants (PCl^5, H^2SO^4, P^2O^5).

La meilleure manière d'opérer est la suivante : On mélange d'une manière intime 1 partie de l'acide finement pulvérisé avec 3 parties d'H^2SO^4 concentré pur; la masse se colore successivement en jaune brun et le tout finit par se dissoudre en s'échauffant légèrement. Le liquide obtenu est précipité par l'eau et le précipité est purifié en le traitant avec une solution froide de carbonate de sodium. Finalement, on l'obtient par cristallisation dans l'alcool chaud en aiguilles jaunâtres, qui fondent à 141-144 degrés en brunissant.

Ses propriétés sont tout à fait analogues à celles de l'anthranol de Liebermann et Topf (1), dont il représente le dérivé phénylé. Le phénylanthranol est soluble dans la ligroïne, l'éther et l'acétone; la solution éthérée présente une très-forte fluorescence vert-

(1) *Berliner Berichte*, t. IX, p. 1201.

jaune; il est peu soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés à froid, soluble en jaune à chaud; il est reprécipité de ces solutions par les acides sous forme de flocons jaunes. Il donne un dérivé monoacétylé, par l'oxydation avec l'acide chromique, du phényloxyanthranol. Chauffé avec la poussière de zinc, il se réduit en phénylanthracène, et, par réduction plus avancée (au moyen de l'HI et du phosphore), en bihydrure de phénylanthracène. Les formules suivantes font ressortir les analogies de l'anthranol et de son dérivé phénylé :

$H-C(C^6H^4)(C^6H^4)C-OH$
Anthranol.

$C^6H^5-C(C^6H^4)(C^6H^4)C-OH$
Phénylanthranol.

Cette formule de constitution s'appuie sur la formation du phénylanthracène et sur celle d'un dérivé monoacétylé. Nous allons étudier les différents dérivés du phénylanthranol.

2. — *Acétylphénylanthranol.*

La solubilité du phénylanthranol dans les alcalis est un indice de la présence d'un groupe oxhydryle, que l'on peut, du reste, constater par la préparation d'un dérivé monoacétylé.

On chauffe, trois heures, à 140 degrés, 1 partie de phénylanthranol et 3-4 parties d'anhydride acétique. Le produit de la réaction, débarrassé de l'excès d'anhydride au moyen de l'alcool, donne par cristallisation dans ce dissolvant des aiguilles radiées, qui fondent à 165-166 degrés et distillent presque sans décomposition en petites quantités.

L'acétylphénylanthranol est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acétone, avec une fluorescence bleue; l'acide sulfurique le décompose immédiatement. En revanche, il est stable vis-à-vis des alcalis dilués et carbonatés.

3. — *Phényloxyanthranol.*

On l'obtient en dissolvant le phénylanthranol dans l'acide acétique chaud et en faisant bouillir pendant dix minutes la solution au réfrigérant ascendant avec du bichromate de potassium finement pulvérisé; on précipite la substance par l'eau et on la purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Elle forme des tables rhombiques, fondant à 208 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et les dissolvants usuels. Le phényloxyanthranol se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge pourpre. En chauffant, la coloration passe au bleu et ensuite au violet, probablement en suite de formation d'acides conjugués. Le phényloxyanthranol est au phénylanthranol ce que l'anthraquinone est à l'anthranol, comme il ressort des formules suivantes :

$C^6H^4<(CO)(C(OH)(C^6H^5))>C^6H^4$
Phényloxyanthranol.

$OH-C(C^6H^4)(C^6H^4)C-C^6H^5$
Phénylanthranol.

$C^6H^4<(CO)(CO)>C^6H^4$
Anthraquinone.

$C^6H^4<(CH)(C-OH)>C^6H^4$
Anthranol.

Seulement, le phényloxyanthranol, contenant un phényle à la place d'un hydrogène des groupes CH, il contient, au lieu du groupe (CO″) de l'anthraquinone, le groupe (COH)‴,

et, en effet, il donne un dérivé acétylé qui, toutefois, n'a pas encore été préparé à l'état de pureté.

4. — *Phénylanthracène.*

On l'obtient en chauffant au rouge le phénylanthranol avec de la poussière de zinc, sous forme d'une masse brun-rouge qu'on purifie par ébullition avec de l'alcool et du charbon animal. Le phénylanthracène forme des lamelles jaunes très-réfringentes, fondant à 152-153 degrés, facilement solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. Les solutions qui présentent une fluorescence bleue cristallisent par le refroidissement. Le phénylanthracène qui se forme aussi, quoique en petite quantité, en chauffant la diphénylphtalide et l'acide triphénylméthane-carbonique avec la poussière de zinc, se combine, comme l'anthracène, à l'acide picrique, en donnant des cristaux rouges. Traité par l'acide sulfurique, il semble donner des acides sulfo-conjugués, car l'eau ne précipite plus la solution. Traité par les agents d'oxydation, le phénylanthracène donne le phényloxyanthranol qu'on peut identifier au moyen du point de fusion et de l'action caractéristique de l'acide sulfurique.

5. — *Bihydrure de phénylanthracène.*

On ne peut l'obtenir au moyen du phénylanthranol qu'en ayant recours à l'action réductrice de l'acide iodhydrique et phosphore. L'acide triphénylméthane-carbonique présente la singulière propriété de donner naissance au bihydrure, lorsqu'on le chauffe pendant cinq à six heures, à 180-200 degrés, avec l'HI et le Ph. La meilleure manière de le préparer consiste à chauffer en tube clos, pendant quelques heures, le phényloxyanthranol avec du phosphore et de l'HI bouillant à 127 degrés. On traite le produit obtenu par l'éther et l'acide sulfureux, et on évapore la solution éthérée. Le résidu, purifié par l'alcool et le charbon animal, est finalement soumis à la distillation.

Le bihydrure de phénylanthracène est solide, incolore; il fond à 120-120°.5 et présente en général les mêmes propriétés que le composé correspondant de l'anthracène, sauf qu'il semble donner une combinaison avec l'acide picrique. Les solutions sont fluorescentes et il donne, par l'oxydation, du phényloxyanthranol.

En chauffant le phényloxyanthranol ou l'acide triphénylméthane-carbonique avec de l'HI et du Ph pendant plus longtemps et à une température plus élevée, on obtient un produit plus riche en hydrogène que le bihydrure, cristallisant de l'alcool en cristaux incolores qui fondent à 86-88 degrés. Ce corps paraît être un tétrahydrure, ou, plus probablement, un mélange de bihydrure et de hexahydrure. Le produit appartient toutefois encore à la série du phénylanthracène, car il donne par oxydation du phényloxyanthranol.

6. — *Produit de condensation du phényloxyanthranol avec la benzine.*

Si on ajoute de la benzine à la solution rouge du phényloxyanthranol dans l'acide sulfurique concentré, elle se colore successivement en violet sale, brun, et finalement en vert. Il s'est formé dans cette réaction un produit de condensation, d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14}O^{2} + C^{6}H^{6} = C^{26}H^{18}O + H^{2}O$$

Le phénol donne un produit analogue. Tous deux forment des cristaux incolores.

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DE LA DIPHÉNYLPHTALIDE DANS LA PHTALÉINE DU PHÉNOL

A déjà été décrite ici (1).

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1264.

CHAPITRE IV

SUR LA PHÉNOL-PHTALÉINE ET SES DÉRIVÉS DE LA SÉRIE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE

Une partie de ce travail a déjà été publiée dans ce recueil (1). Nous compléterons ces indications en suivant le Mémoire de l'auteur.

1. — *Phénolphtaléine* ou *bioxydiphénylphtalide.*

Le meilleur agent à employer pour produire la condensation est le chlorure d'étain anhydre. On chauffe pendant cinq heures 15 parties d'anhydride phtalique avec 20 parties de phénol et 25 de chlorure d'étain, à une température de 115-120 degrés. On traite le produit par l'eau, en chauffant au bain-marie, et le résidu est dissous dans le carbonate de sodium ; la solution, filtrée du précipité d'étain, donne la phtaléine presque pure, lorsqu'on la précipite par l'acide chlorhydrique. Nous renvoyons, pour le détail des opérations du procédé à l'acide sulfurique, au Mémoire de l'auteur (2).

Le point de fusion de la phénolphtaline est situé à 250-253 degrés. Plus haut, il y a décomposition, avec dégagement de vapeurs à odeur de phénol, excitant la toux.

Les sels de la phénolphtaléine sont très-instables et n'ont pu être isolés. Le plus stable est le sel d'argent qui se précipite sous forme d'un précipité amorphe, violet, par addition du nitrate d'argent aux solutions de la phtaléine. Lorsqu'on le chauffe, il devient cristallin et commence à se décomposer.

La phénolphtaléine, contenant deux oxhydryles, donne un dérivé biacetylé et un dérivé bichloré qui ont été déjà décrits dans un précédent Mémoire et dont nous ne donnerons que les nouvelles formules :

$$C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CO \\ O\text{——}| \end{cases} \qquad C\begin{cases} C^6H^4 - OC^2H^3O \\ C^6H^4 - OC^2H^3O \\ C^6H^4CO \\ O\text{——}| \end{cases} \qquad C\begin{cases} C^6H^4 - Cl \\ C^6H^4 - Cl \\ C^6H^4 - CO \\ O\text{————}| \end{cases}$$

Phénol-phtaléine. Biacétylphénolphtaléine. Bichloro-diphénylphtalide.

2. — *Acide bichlorotriphénylcarbinolcarbonique.*

La bichlorodiphénylphtalide n'est pas altérée par une solution aqueuse de potasse. Par fusion avec ce réactif, il y a décomposition complète en phénol et acide benzoïque. Par l'action de la potasse alcoolique, la solution reste claire, même lorsque l'eau a remplacé l'alcool. Cherche-t-on à mettre en liberté l'acide formé, aussitôt il se décompose avec formation d'eau, en régénerant la bichlordiphénylphtalide :

$$C\begin{cases} C^6H^4Cl \\ C^6H^4Cl \\ C^6H^4C\boxed{OH} \\ O\boxed{H} \end{cases} = H^2O + C\begin{cases} C^6H^4Cl \\ C^6H^4Cl \\ C^6H^4 - CO \\ O\text{————}| \end{cases}$$

3. — *Acide sulfoconjugué de la phénolphtaléine.*

On l'obtient en chauffant la phtaléine pendant quelque temps au bain-marie avec de l'acide sulfurique. L'acide sulfoconjugué, préparé d'après les méthodes usuelles, se présente sous forme d'un sirop incristallisable dont les sels ne cristallisent pas.

En chauffant plus fortement la solution sulfurique, la phtaléine se décompose en anhydride phtalique et en acide phénol sulfureux qui se recombinent vers 200 degrés, en donnant de l'oxy- et de l'érythroxyanthraquinone.

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1264.
(2) *Annalen*, t. CCII, p. 69.

4. — *Tétrabromophénolphtaléine* (1).

Préparée comme il a déjà été décrit, elle fond vers 220-230 degrés, en brunissant. Les agents oxydants, en solution sulfurique, donnent naissance à un corps quinonique qu'on étudiera plus tard.

5. — *Diacétyltétrabromophénolphtaléine.*

On prépare ce corps en faisant bouillir pendant une heure de la tétrabromophénolphtaléine avec de l'anhydride acétique. Il fond à 134 degrés et distille sans décomposition, si l'on a soin d'opérer avec précaution.

6. — *Phénolphtaline* ou *acide bioxytriphénylméthane-carbonique.*

On fait bouillir pendant demi-heure une solution sodique de phtaléine avec de la poussière de zinc; la solution se décolore rapidement; on la verse dans l'acide chlorhydrique dilué et on purifie les flocons de phtaléine par dissolution dans l'alcool et précipitation avec l'eau. Elle fond à 225 degrés. La phénolphtaléine n'est pas altérée en la chauffant avec de la soude et de la poussière de zinc à 150 degrés.

Le zinc et l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique et le phosphore, l'amalgame de sodium en solution alcaline, ne l'attaquent pas. Toutefois, ce dernier réducteur, employé en solution acide, donne le phtalol du phénol.

La phtaline est un acide bien caractérisé; elle dissout à chaud les carbonates de chaux et de baryte, et est soluble dans les alcalis en donnant un liquide incolore qui s'oxyde lentement à l'air.

Une addition de permanganate de potassium ou de ferricyanure fait immédiatement apparaître la coloration caractéristique due à la phénolphtaléine. Le sel d'argent forme un précipité blanc, floconneux, et le sel de Cu est bleu clair. On peut très-facilement reconnaître la phtaline au moyen de l'acide sulfurique concentré; elle s'y dissout en jaune rougeâtre; l'eau précipite de la solution des flocons vert jaunâtres de phtalidine. L'on ajoute à la solution sulfurique une parcelle de peroxyde de manganèse; le liquide se colore en vert foncé et on peut en extraire de la phtalidéine par addition d'eau et d'éther. Il suffit d'une quantité minime de ce dernier corps pour le caractériser au moyen du spectre d'absorption de sa solution sulfurique, d'un violet foncé.

7. — *Biacétylphénolphtaline.*

On ne parvient à remplacer que deux des trois groupes oxhydryles de la phénolphtaline par le radical acétyle. Le corps ainsi obtenu cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fond à 146 degrés et sublime sans décomposition, si on opère avec précaution. Il se comporte de la même manière que la phtaline vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré.

8. — *Chlorure de la phénolphtaline* ou *acide bichlorotriphénylméthane-carbonique.*

On ne peut pas préparer ce corps directement par l'action de PCl^5, car, dans ces circonstances, il y a lieu à condensation. Le chlorure de la phtaline peut être facilement préparé par réduction du chlorure de la phtaléine ou bichlorodiphénylphtalide, soit au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, soit avec la poussière de zinc et une solution de soude caustique. La dernière méthode est préférable et voici comment on opère :

On dissout le chlorure de la phénolphtaléine dans une quantité suffisante d'alcool, on ajoute de la soude alcoolique et de l'eau jusqu'à ce que la solution commence à se troubler. On fait bouillir alors avec de la poussière de zinc jusqu'à disparition de l'alcool et on précipite le liquide filtré par l'acide sulfurique dilué; il se sépare des flocons blancs, volumineux, que l'on purifie par dissolution dans l'alcool chaud et précipitation par l'eau.

L'acide bichlorotriphénylméthane-carbonique :

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1875, p. 53.

$$C \begin{cases} C^6H^4Cl \\ C^6H^4Cl \\ C^6H^4CO^2H \\ H \end{cases}$$

fond à 205-206 degrés, se dissout très-facilement dans l'alcool, l'éther et l'acétone, et dans les alcalis libres et carbonatés.

L'acide sulfurique le dissout en se colorant successivement en jaune, vert, bleu et violet, par suite de formation de dichlorophényloxyanthranol.

9. — *Tétrabromophénolphtaline* ou *acide tétrabromobioxytriphénylméthane-carbonique.*

On dissout 5 parties de phtaline dans 50 parties acide acétique et on ajoute peu à peu 50 parties de brome dissous dans 10 parties d'acide acétique; on abandonne le tout dans un endroit chaud, exposé à un fort courant d'air, à l'évaporation spontanée. Les cristaux, débarrassés par l'action de l'eau-mère, sont séchés à 100 degrés; leur point de fusion est situé à 205 degrés. Le dérivé diacétylé fond à 165-166 degrés.

10. — *Phénolphtalol.*

Pour préparer le phénolphtalol, on traite une solution de phtaline dans l'acide acétique ordinaire, à l'ébullition, pendant quelques heures, avec l'amalgame de sodium, en ayant soin de maintenir la réaction acide par addition d'acide acétique. Lorsque le produit, traité successivement par l'acide sulfurique concentré, l'eau et l'éther, ne communique plus à ce dernier une fluorescence vert jaune, la réaction est terminée; on dilue la solution chaude avec de l'eau jusqu'à trouble laiteux permanent. Le phtalol se sépare par refroidissement en tablettes incolores, tandis que la phtaline non réduite reste en solution. Le phtalol fond à 190 degrés; il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone, insoluble dans la benzine et le chloroforme. Il distille sans décomposition en petites quantités. Traité par l'acide sulfurique concentré, il devient rouge, et le produit, par traitement à l'eau, laisse un produit de condensation rouge, non dissous, soluble dans l'éther, sans coloration, mais avec une fluorescence bleuâtre. Ce corps rouge se dissout avec la même couleur dans la potasse et la solution est décolorée par la poussière de zinc.

Le phtalol ne peut pas être réduit davantage; l'acide iodhydrique et le phosphore l'altèrent profondément. Le ferricyanure de potassium, en solution alcaline, le change en phtaléine.

Le phtalol se dissout dans la potasse, sans coloration, et la solution est inaltérable à l'air. La potasse fondante donne du phénol et des résines.

Dans la préparation du phtalol, le groupe carboxyle de la phtaline se change en groupe alcoolique, d'après l'équation :

$$C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CO^2H \\ H \end{cases} + 2H^2 = H^2O + C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CH^2OH \\ H \end{cases}$$

Les oxydants retransforment le groupe alcoolique en carboxyle, et l'hydrogène méthanique étant aussi oxydé, on obtient la phtaléine.

11. — *Triacétylphtalol.*

Le phtalol, bouilli pendant une demi-heure avec de l'anhydride acétique, donne, comme on était en droit de s'attendre, un composé triacétylé qui constitue un liquide incolore, épais, qui se solidifie à 40 degrés en une masse vitreuse. Le triacétylphtalol distille sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

CHAPITRE V

DÉRIVÉS DE LA PHÉNOLPHTALÉINE APPARTENANT A LA SÉRIE DE L'ANTHRACÈNE

1. — *Phénolphtalidine* ou *bioxyphénylanthranol.*

A déjà été précédemment décrite (1). Sa formule devient, d'après les nouvelles recherches :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ C^6H^4 \langle \; | \; \rangle C^6H^3OH \\ C \\ | \\ C^6H^4OH \end{array}$$

et celle de son dérivé bromé :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C \\ C^6H^4 \langle \; | \; \rangle C^6HBr^2(OH) \\ C \\ | \\ C^6H^2Br^2(OH) \end{array}$$

2. — *Biacétyltétrabromophtalidine*

Obtenu normalement, ce corps forme des aiguilles jaunes, enchevêtrées, qui fondent à 256 degrés et sont solubles dans l'acide acétique, surtout à chaud, dans le $CHCl^3$, C^6H^6, Cl^2, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Chauffé au-dessus de son point de fusion, la substance se décompose en dégageant des vapeurs de bromophénol et le reste se carbonise. Elle est attaquée par la potasse fondante.

3. — *Chlorure de phénolphtalidine* ou *bichlorphénylanthranol.*

On ne peut pas le préparer directement au moyen de PCl^5 et de la phtalidine. Pour l'obtenir, on dissout le chlorure de la phtalidéine dans l'acide acétique bouillant et on ajoute, en chauffant continuellement, de la poussière de zinc, jusqu'à ce qu'une tâte ne donne plus la réaction de la phtalidine. Le liquide, primitivement incolore, devient vert jaunâtre après ce traitement et possède une forte fluorescence. On précipite par l'eau la solution filtrée et on sèche le précipité jaune dans le vide, à cause de son oxydabilité. Le chlorure de la phtalidine forme une poudre jaune, très-électrique, qui fond à peu près à 170 degrés et distille en partie inaltérée.

Le chlorure est difficilement soluble dans l'alcool, facilement dans l'éther et l'acétone, avec une fluorescence bleu verdâtre. Les oxydants le transforment en chlorure de phtalidéine.

4. — *Chlorure de l'hydrophtalidine.*

Si on chauffe le chlorure de phtalidine en solution alcoolique avec de l'amalgame de sodium, le liquide jaune devient incolore et la fluorescence disparaît en même temps. On précipite le produit par l'eau et on le purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone. La substance est instable et s'oxyde facilement à l'air. Elle est soluble dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et le sulfure de carbone, difficilement soluble à froid dans l'alcool méthylique, l'acide acétique et l'alcool, plus facilement à chaud. Elle fond à 56 degrés et peut donner un sublimé jaune en chauffant avec précaution. L'action de l'acide sulfurique concentré, qui semble donner des produits de condensation, n'a pu être encore complétement étudiée, faute de matériel suffisant. La formule de ce chlorure est :

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 55.

```
      H    OH
       \  /
        C
$C^6H^4$ /   \ $C^6H^3Cl$
       \   /
        C
       /  \
      H    $C^6H^4Cl$
```

5. — *Hydrophtalidine du phénol.*

En faisant bouillir de la phtalidine avec de la soude caustique et de la poussière de zinc, il y a décoloration et on obtient un corps résineux dont il est impossible de tirer des cristaux.

Le corps ainsi obtenu est cependant chimiquement bien caractérisé. Il donne, avec l'acide sulfurique, un prod'uit de condensation rouge; avec le permanganate, de la phtalidéine, et, avec le brome en solution acétique, le dérivé tétrabromé de la phtalidéine.

L'on pousse l'action réductrice plus loin en employant l'amalgame de sodium en solution acétique; il y a passage dans le groupe de la phtaléine et on obtient du phtalol. Ainsi donc, le produit final de réduction de la phtaléine et de la phtalidéine est identique.

6. — *Phénolphtalidéine* ou *bioxyphénylanthranol.*

Ce corps a déjà été décrit dans le Mémoire déjà souvent cité. Nous ajouterons que la phtalidine donne, par fusion avec la potasse, de la bioxybenzophénone, tout comme la phtaléine. La constitution de la phtalidéine est exprimée par la formule :

```
(a)  OH     C6H4OH
       \   /
         C
C6H4 /     \ C6H3OH
     \     /
         C
         ||
         O
```

Quoique contenant 3OH, elle ne donne qu'un dérivé biacétylé (*a*) et un dérivé bichloré, un des hydroxyles opposant une résistance très-grande à l'acétylisation et la chloruration. Il est digne de remarque que l'introduction du chlore dans ce groupe de corps change le caractère des membres beaucoup plus que l'introduction des hydroxyles. Ces derniers dérivés sont plus susceptibles d'entrer en réaction, les premiers moins que la substance primitive.

CHAPITRE VI

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LA PHÉNOLPHTALÉINE ET SES DÉRIVÉS; PAR M. J.-B. BURKHARDT

L'acide rosolique donnant, par l'action de l'ammoniaque, de la rosaniline, on pouvait espérer, en appliquant cette réaction à la phénolphtaléine, d'arriver à un dérivé analogue à la rosaniline. Il n'en est rien pourtant; la phtaléine se transforme ensuite en un dérivé amidé qui n'est cependant ni une base, ni une matière colorante. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{14}O^4 + 2NH^3 = C^{20}H^{16}N^2O^2 + 2H^2O$$

1. — *Biimidophénolphtaléine.*

L'on chauffe la phtaléine pendant trois heures, à 160-170 degrés, avec dix fois son poids d'ammoniaque aqueuse; la solution devient jaune, de violette qu'elle était, sans qu'il se sépare quelque chose. L'addition d'un acide précipite une substance jaune, amorphe, que l'on fait bouillir avec de l'eau pour éliminer le phénol formé comme produit secondaire de la réaction. On purifie le produit par l'alcool et la benzine, et on le dé-

colore au moyen du noir animal. On obtient ainsi des cristaux incolores qui commencent à se colorer en rouge, lorsqu'on les chauffe à 260 degrés et qui fondent à 265-266 degrés. A une plus haute température, ils charbonnent. La biimidophénolphtaléine est légèrement soluble dans l'eau chaude et se dépose par le refroidissement. Elle se dissout facilement dans l'alcool méthylique et éthylique, l'acétone et l'acide acétique; elle est presque insoluble dans la benzine, le chloroforme et la ligroïne.

La substance a le caractère d'un acide faible et nullement d'une base; elle se dissout sans coloration dans la potasse et est reprécipitée de ses solutions par les acides. Elle se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré et est reprécipitée par l'eau. A chaud, il se forme des dérivés sulfurés avec coloration rouge-jaune de la liqueur. En chauffant plus fort, le liquide devient tout à fait rouge et il se précipite par addition d'eau une matière jaune qui n'est autre chose que de l'oxyanthraquinone. La diimidophtaléine n'est pas attaquée par le zinc et la soude caustique. Chauffée à 100 degrés avec de l'HCl fumant, elle régénère la phtaléine :

$$C^{20}H^{16}N^2O^2 + 2H^2O \pm 2NH^3 + C^{20}H^{14}O^4$$

Chauffée pendant deux heures à 140 degrés avec de l'anhydride acétique, elle donne un dérivé acétylé cristallisable.

La formule de constitution qui s'accorde le plus avec les propriétés de la diimidophénolphtaléine est la suivante :

$$C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4 - CNH \\ NH\text{———┘} \end{cases}$$

2. — *Tétrabromobiimidophénolphtaléine.*

La tétrabromophénolphtaléine, chauffée pendant trois heures à 160-180 degrés, avec dix fois son poids d'ammoniaque aqueuse, donne des cristaux brun jaune (30-40 pour 100 de la substance employée) que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool et traitement au noir animal. On obtient ainsi de courtes aiguilles incolores, fondant au-dessus de 280 degrés, solubles dans l'acétone, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique, presque insolubles dans la benzine.

En chauffant la substance avec une solution concentrée de potasse caustique, il se sépare un sel en cristaux incolores, facilement solubles dans l'eau. La potasse alcoolique décompose la substance à chaud; elle est, en revanche, très-stable envers les acides; l'acide chlorhydrique, même à 260 degrés, ne l'attaque pas. Elle se dissout sans altération, ni coloration, dans l'acide sulfurique concentré. En chauffant légèrement, la solution devient rouge et l'eau en précipite de la tétrabromophtaléine; en chauffant plus fort, le liquide devient orange et l'eau en précipite de la bibromooxyanthraquinone en flocons jaunes. Le brome décompose complétement le produit. En opérant en solution alcoolique, il se forme de l'acide phtalique et du phénol bromé.

Le pentachlorure de phosphore est sans action.

3. — *Binitrobibromobiimidophénolphtaléine.*

L'absence, dans la biimidophénolphtaléine, de toute propriété basique, faisait paraître invraisemblable que l'action de l'acide nitreux donnerait la clef de la constitution de la substance, et, en effet, cet agent n'attaque pas les liaisons d'azote, mais donne des produits de substitution nitrés dans les restes phénoliques. La diimidophtaléine bromée donne un produit qui a été surtout étudié avec soin. On fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution alcoolique de biimidotétrabromophtaléine; il se forme une coloration rouge-jaune et il se sépare des aiguilles jaunes (25 à 30 pour 100 de la substance employée) qui correspondent à la formule $C^{20}H^{12}Br^2(NO^2)^2N^2O^2$. 2 atomes de brome ont donc été remplacés par des groupes nitro. Le corps, chauffé, se colore en rouge et char-

bonne en dégageant des vapeurs nitreuses. Il est soluble en jaune-rouge dans la potasse et présente des propriétés colorantes; le sel de potassium cristallise par refroidissement d'une solution concentrée en cristaux rouges. Il donne un composé acétylé et est réduit par l'HI, ainsi que pour l'étain et l'acide chlorhydrique.

4. — *Tétracétyltétrabromobiimidophénolphtaléine.*

On l'obtient en faisant bouillir jusqu'à dissolution complète la substance biimidobromée avec de l'anhydride acétique. Elle forme des aiguilles incolores, qui fondent à 241 degrés et distillent sans décomposition à une haute température; le liquide distillé se solidifie en une masse vitreuse. L'analyse assigne à ce corps la formule $C^{20}H^{8}Br^{4}N^{2}O^{2}(C^{2}H^{3}O)^{4}$, ce qui démontre que l'H des groupes imides a été remplacé par de l'acétyle, tout aussi bien que l'hydrogène oxhydrylé. Ce corps est très-stable vis-à-vis des alcalis. La potasse fondante seule le décompose. Il est soluble dans l'alcool méthylique, l'acétone, l'éther et l'acide acétique, plus difficilement dans l'alcool, et encore moins dans la benzine et le chloroforme. Tandis que la substance-mère se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique concentré, le dérivé acétylé donne une solution d'un beau rouge avec reflet bleu, qui présente au spectroscope une bande verte à la limite du jaune, comme la solution alcaline de la phénolphtaléine. En chauffant la solution sulfurique, la couleur devient jaune, et, plus tard, brun-rouge.

Action de l'ammoniaque sur la phénolphtaline.

La phtaline n'est attaquée ni par l'ammoniaque aqueuse, ni par l'ammoniaque alcoolique, pas même à 200 degrés.

La phtaline bromée n'est pas attaquée à 120 degrés par l'ammoniaque aqueuse et est détruite complétement à 160-200 degrés, avec formation de bromophénol.

Action de l'ammoniaque sur la phtalidine.

La phtalidine donne avec l'NH^{3} une substance instable, non étudiée, qui donne la réaction de la phtalidéine avec l'acide sulfurique.

La phtalidine bromée donne de la tétrabromophtalidéine.

Action de l'ammoniaque sur la phtalidéine.

On obtient, en opérant comme ci-dessus, une couche brune, adhérente aux parois du tube, dans lequel on fait l'expérience, insoluble dans les dissolvants ordinaires et qui n'a pu être purifiée.

La tétrabromophtalidéine résiste assez fortement à l'action de l'ammoniaque. Toutefois, au-dessus de 200 degrés, elle est attaquée, le liquide se colore en violet et on obtient beaucoup de phénol bromé.

Action de l'ammoniaque sur le composé phénolique (1) *de la phtalidéine.*

En chauffant ce composé avec dix fois son poids d'ammoniaque aqueuse, pendant six heures, à 150-160 degrés, il se forme un dépôt de courtes aiguilles jaunes, que l'on purifie par cristallisation dans l'acétone chaud, avec addition d'eau. L'ammoniaque alcoolique agit de même : son action est même préférable. Le produit fond à 260 degrés, est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone et l'esprit de bois, et se dépose en cristaux par addition d'eau à ces solutions bouillantes; il est très-difficilement soluble dans le chloroforme, la benzine et le CS^{2}. Il n'est pas doué de propriétés basiques; il se dissout dans les alcalis, sans coloration, et dans l'acide sulfurique en bleu pur. Les résultats analytiques, sauf pour l'azote, qui est trouvé trop haut, s'accordent avec la formule $C^{20}H^{15}NO^{3}$, qui représente la phtalidéine, dans laquelle un hydroxyle est remplacé par le groupe amide. De nouvelles recherches sont nécessaires pour élucider la question.

(1) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 57.

CHAPITRE VII

OXYDATION DE LA TÉTRABROMOPHÉNOLPHTALÉINE; PAR M. C. SCHRAUBE

Par l'oxydation de la tétrabromophénolphtaléine, on obtient un corps à propriétés quinoniques, la bromrosoquinone, qui est probablement une quinone du diphényle tétrabromé. On trouve dans les eaux-mères de la préparation de ce corps de l'acide phtalique, de manière que la réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\begin{array}{c} C^6H^2Br^2(OH) \quad C^6H^2Br^2(OH) \\ \diagdown \diagup \\ C \\ \diagup \diagdown \\ C^6H^4 \quad O \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{array} + 2O = \begin{array}{c} C^6H^2Br^2 \\ | \\ C^6H^2Br^2 \end{array}\!\!>O^2 + C^6H^4\!\!<\!\!\begin{array}{c} CO^2H \\ CO^2H \end{array}$$

1. — *Bromorosoquinone* et *bromorosohydroquinone*.

On dissout 5 grammes de tétrabromophénolphtaléine dans 250 grammes d'acide sulfurique concentré. On ajoute en une fois au liquide une dissolution de 5 grammes de salpêtre dans 50 grammes d'acide sulfurique, en remuant et en refroidissant avec soin.

Après quelques secondes, il dégage abondamment du brome et le liquide se colore en violet intense. On laisse la masse reposer de cinq à quinze minutes et on traite par l'eau, qui précipite un corps granuleux qu'on lave soigneusement à l'eau et à l'alcool, et que l'on traite ensuite par un mélange d'alcool et de chloroforme qui le transforme presque instantanément en cristaux, sans qu'il s'en dissolve beaucoup. Le rendement n'est que de 15 à 16 pour 100 de la quantité de phtaléine bromée employée.

La bromrosoquinone est un corps d'une grande beauté; rouges par transmission, ses cristaux ont un reflet d'un bleu d'acier; ils sont insolubles dans la plupart des dissolvants.

En chauffant la substance avec vingt-cinq fois son poids de solution de potasse alcoolique concentrée, ou avec du sulfite acide de potassium, il y a réduction; le corps se dissout, et, en précipitant par un acide, on obtient l'hydroquinone que l'on purifie par l'alcool et le charbon animal.

On obtient ainsi des lamelles jaunâtres, fondant à 264 degrés et sublimant à une haute température, en subissant une légère décomposition.

Les agents oxydants transforment cette hydroquinone dans la quinone cristallisée. La bromrosohydroquinone se dissout dans les alcalis, sans coloration ni décomposition.

CHAPITRE VIII

ACTION DE LA POTASSE FONDANTE SUR LES COMPOSÉS DE LA PHTALÉINE ET DE LA PHTALIDÉINE; PAR M. J.-B. BURKHARDT

1. — *Bioxybenzophénone*.

En fondant la phénolphtaléine avec de la potasse, on obtient une substance qui a été indiquée comme hydrate de la phtaléine (1) et qui est, en réalité, de la bioxybenzophénone, corps déjà obtenu par Stædel et Gail (2), au moyen de bioxydiphénylméthane; par Caro et Græbe (3), au moyen de l'aurine, et, par Liebermann (4), avec la rosaniline.

La préparation de la bioxybenzophénone au moyen de la phénolphtaléine s'exécute de la manière suivante :

On dissout 5 grammes de phtaléine dans un peu de potasse aqueuse et on ajoute à la

---

(1) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 54.
(2) *Berliner Berichte*, t. II, p. 746.
(3) *Berliner Berichte*, t. II, p. 1348.
(4) *Berliner Berichte*, t. II, p. 1434.

masse 20 grammes de potasse solide; on chauffe dans un creuset en argent; la masse passe successivement au rouge et au jaune; la réaction est terminée lorsque la coloration est devenue très-faible. On traite le produit par l'eau et on ajoute de l'acide qui sépare de longues aiguilles incolores de la solution. On purifie le corps par ébullition avec de l'eau jusqu'à disparition de l'odeur d'acide benzoïque, et par cristallisation dans l'eau bouillante.

La bioxybenzophénone ainsi obtenue est dimorphe; elle cristallise à chaud en petites tables, et, par refroidissement successif de la liqueur, en longues aiguilles. La réaction qui lui donne naissance est très-nette, avec la soude, tout aussi bien qu'avec la potasse; la soude exige seulement une température un peu plus élevée.

$$C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CO \\ O \text{———} \end{cases} + H^2O = C^6H^5COOH + C \begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ O \end{cases}$$

Comme les hydroxyles de la phtaléine sont dans la position para (en effet, le parachlorophénol et le paracrésol ne donnent pas de phtaléine), il suit de là que le produit obtenu par fusion est de la parabioxybenzophénone. Elle fond à 206 degrés et distille sans décomposition à une température éclevée; elle est facilement soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, facilement soluble dans l'éther, l'acétone et l'alcool méthylique, presque insoluble dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Les réactions principales qui peuvent la caractériser sont les suivantes :

1° Fondue à une haute température avec de la potasse ou de la soude, la bioxybenzophénone se décompose en acide carbonique et en phénol, d'après l'équation :

$$CO \begin{matrix} C^6H^4(OH) \\ C^6H^4(OH) \end{matrix} + H^2O = CO^2 + 2\,C^6H^5(OH)$$

2° Elle donne un dérivé biacétylé avec l'anhydride acétique;

3° Le brome agit sur la bioxybenzophénone comme sur la phénolphtaléine, en donnant un produit de substitution tétrabromé;

4° Sous l'influence des agents réducteurs, la bioxybenzophénone fixe 2H et se transforme en bioxybenzhydrol.

2. — *Biacétylbioxybenzophénone.*

Elle forme de longues aiguilles incolores, fondant à 148 degrés, et qui distillent sans décomposition.

Elle est facilement soluble dans l'alcool méthylique et éthylique, dans l'acide acétique, l'acétone, le chlorolorme et la benzine.

3. — *Tétrabromobioxybenzophénone.*

A une dissolution de 5 parties dioxybenzophénone dans 30 parties d'alcool, on ajoute peu à peu 6 parties de brome dissous dans 10 parties d'acide acétique. Les cristaux obtenus sont purifiés par l'alcool.

La tétrabromodioxybenzophénone se présente sous forme de longues aiguilles, courts prismes, ou de cristaux granuleux, suivant le degré de concentration des solutions d'où elle se dépose. Elle fond à 213-214 degrés et se solidifie à 204 degrés. Chauffée à une température élevée, elle distille sans altération; elle est peu soluble à froid dans les dissolvants usuels, mieux à chaud; elle se dissout dans les alcalis dilués, sans coloration. Par fusion avec la potasse, la masse devient rouge; en acidifiant la solution aqueuse et traitant à l'éther, on extrait une substance phénolique colorant en vert le Fe^2Cl^6. (La tétrabromophénolphtaleine donne un produit analogue par fusion avec les alcalis.)

La tétrabromobioxybenzophénone peut être réduite par la poussière de zinc en solution alcaline. Elle donne un composé biacétylé et un sel de baryum :

$$CO\begin{cases} C^6H^2Br^2O \\ C^6H^2Br^2O \end{cases}Br$$

ce qui démontre la présence de deux groupes hydroxyles.

4. — *Bioxybenzhydrol.*

La bioxybenzophénone n'est pas réduite par la soude caustique et la poussière de zinc. Si on abandonne la solution aqueuse plusieurs jours sur de l'amalgame de sodium, on obtient un liquide incolore qui, traité par les acides, donne un précipité rouge résineux. Le bioxybenzhydrol qui devrait se former, étant très-instable, perd de l'eau en donnant le corps rouge qui est un produit de condensation, soluble dans la potasse en bleu-violet foncé. Il a été impossible de cristalliser ce produit. C'est pourquoi il a été traité en solution alcaline bouillante par la poussière de zinc, et le produit de réduction, précipité par un acide, traité par l'anhydride acétique à l'ébullition. Le dérivé acétylé est cristallisé de sa solution alcoolique.

Il est probable que, dans cette réaction, il y a bien condensation de 2 molécules de bioxybenzhydrol, avec élimination de $2H^2O$, et que, par la réduction avec la soude et la poussière de zinc, il se forme un tétraphénoléthane susceptible de fixer 4 groupes acétyles par ébullition avec l'anhydride acétique. Le composé acétylé aurait alors la formule :

$$\begin{array}{l} HC\begin{cases} C^6H^4O - C^2H^3O \\ C^6H^4O - C^2H^3O \end{cases} \\ \quad | \\ HC\begin{cases} C^6H^4O - C^2H^3O \\ C^6H^4O - C^2H^3O \end{cases} \end{array}$$

s'accordant, du reste, avec les résultats analytiques.

Ce composé charbonne en le chauffant, en donnant des vapeurs à odeur de phénol. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en un liquide rouge foncé, dont le spectre d'absorption est caractérisé par une large bande à la limite du bleu et du vert.

Action de la potasse fondante sur la phénolphtaline.

La phtaline est attaquée très-difficilement par la potasse fondante et est décomposée d'une manière très-compliquée seulement à une haute température. Elle ne donne pas de bioxybenzophénone, probablement parce que ce dernier corps ne peut plus exister à la température à laquelle a lieu l'attaque.

Quant à l'action des alcalis fondants sur la phtalidine et la phtalidéine du phénol, nous nous contenterons de dire qu'il se produit de la bioxybenzophénone et que l'attaque a lieu à une température plus élevée que celle nécessaire pour décomposer la phtaléine,

CHAPITRE IX

FORMATION D'OXYANTHRAQUINONE EN CHAUFFANT LA PHÉNOLPHTALÉINE AVEC DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

Ces réactions ont déjà été indiquées ici (1). Nous ajouterons quelques mots relatifs à la constitution des corps obtenus. Fraude a trouvé (2) qu'en bromant l'orthocrésolphtaléine, on obtient non un dérivé tétrabromé, mais un corps contenant seulement 2 atomes de brome, d'où l'on peut tirer la conclusion que, dans l'orthocrésolphtaléine, le méthyle se trouve à la place que le second atome de brome occupe dans le reste phénol de la tétrabromophénolphtaléine. Mais comme, d'après les recherches de Fraude, la bromméthyloxyantraquinone dérivant de la phtaléine donne, par fusion avec de la potasse, de la méthylalizarine, le brome doit être situé à côté de l'anhydride, dans la bromométhylan-

(1) *Moniteur scientifique*, 1877.

(2) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1268.

thraquinone, d'où l'on tire la conclusion que, dans la tétrabromophénolphtaléine, les deux atomes de brome de chaque reste de phénol sont voisins des groupes OH. Le bibromophénol qui sert de fondement à ces composés a donc la constitution :

$$\begin{array}{ccccc} & & OH & & \\ & & | & & \\ BrC & - & C & = & CBr \\ \| & & & & | \\ HC & - & CH & = & CH \end{array}$$

et la bibromoxyanthraquinone :

$$\begin{array}{ccccccccccccc} HC & = & CH & - & C & - & CO & - & C & - & CBr & = & COH \\ | & & & & \| & & & & \| & & & & | \\ HC & - & CH & - & C & - & CO & - & C & - & CH & - & CBr \end{array}$$

Cette dernière est donc un produit de substitution de l'oxyanthraquinone jaune.

SUR L'INDIGO ARTIFICIEL (1)

Nous trouvons dans la *Chemicker Zeitung* (8 novembre 1880) un article très-intéressant et qui paraît écrit par une personne s'étant déjà occupée de ce sujet. La fabrication de l'indigo artificiel présente trop d'intérêt au point de vue scientifique et industriel pour ne pas garder nos lecteurs au courant de la question. Aussi donnerons-nous une analyse assez complète de ce travail d'un auteur anonyme.

Dans l'année 1869, MM. Bæyer et Emmerling réussirent, par fusion de l'acide nitrocinnamique avec de la potasse et de la limaille de fer, à préparer un corps appartenant à la classe de l'indigo, l'indol; et, en 1872, MM. Beilstein et Kuhlberg montrèrent que l'indol ne se formait que de l'acide orthonitrocinnamique, tandis que l'acide paranitrocinnamique ne donne pas ce produit de condensation intérieure. M. Nencki parvint à transformer l'indol en bleu d'indigo au moyen de l'oxygène ozonisé. Plus pratiques furent différents procédés trouvés et brevetés par M. A. Bæyer pour préparer synthétiquement cette matière colorante.

L'acide cinnamique se trouve être le point de départ pour préparer l'indigo. Cet acide se trouve à l'état libre dans le storax, le baume de Pérou et de tolu; il se forme par oxydation de l'alcool ou de l'acide cinnamique, et est obtenu par voie synthétique en traitant l'α-bromstyrol par du sodium et de l'acide carbonique, ou en chauffant en vase clos l'essence d'amandes amères avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu. Un procédé plus simple encore de fabrication de l'acide cinnamique a été breveté par la Badische Anilin et Sodafabrick, brevet non encore publié.

En traitant l'essence d'amandes amères avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, on obtient environ un rendement d'acide cinnamique de 70 pour 100. Cet acide possède la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^5 & - & C & = & C.OOH \\ & & | & & | \\ & & H & & H \end{array}$$

c'est donc l'acide phénylacrylique.

En ajoutant, aussi longtemps qu'il y a réaction, à de l'acide cinnamique, de l'acide azotique, en refroidissant par de la glace, on obtient une masse cristalline rougeâtre, composée de lamelles, qui, versée dans l'eau, laisse précipiter des flocons blancs; ceux-ci, séchés, sont traités par de l'alcool; il se dissout principalement de l'acide orthonitrocinnamique, tandis que l'acide paranitrocinnamique reste insoluble. On débarrasse complétement l'acide orthonitrocinnamique de son isomère, d'après Beilstein et Kurbatow, en faisant passer dans la solution alcoolique de l'acide impur un courant d'acide chlorhy-

---

(1) Nous publions cette Note, en attendant, sur le même sujet, un grand article de M. E. Nœlting.

drique gazeux et en chauffant encore durant quelque temps. Il se sépare l'éther éthylique de l'acide paranitrocinnamique sous forme de belles aiguilles, tandis que l'éther éthylique de l'acide orthonitrocinnamique reste dissous dans les eaux-mères. Ces dernières sont évaporées à siccité, épuisées par de l'éther, la solution étherée est évaporée et le résidu saponifié par la quantité théorique de soude; enfin, l'acide orthonitrocinnamique est recristallisé de l'alcool. En nitrant directement l'éther de l'acide orthonitrocinnamique, on obtient un rendement de 60 à 70 pour 100 de l'acide orthonitrocinnamique :

```
        CH
  CH         C — AzO²
  CH         C — C = C — C<O
                 |   |      \OH
                 H   H
        CH
```

Par fusion de l'acide orthonitrocinnamique avec un alcali et de la limaille de fonte, il se forme de l'indol C^8H^7Az. Par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique ou du sulfhydrate d'ammonium, du carbostyrile :

```
        CH
  CH         C — CH — CH
                       |
  CH         C — Az — C = O
                 |
                 H
        CH
```

Le bleu d'indigo et ses dérivés possèdent, ainsi qu'il ressort des formules ci-dessus, un certain groupement d'atomes; il est formé d'une molécule de benzine et d'une chaîne latérale renfermant deux atomes de carbone, ainsi qu'un atome d'azote, occupant, par rapport au carbone, la position ortho.

Ce groupement atomique se trouve également dans certains dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, principalement l'acide orthonitrophénylpropiolique et de l'acide orthonitrophényloxacrylique. Le premier de ces corps, sous l'influence d'agents réducteurs alcalins, se transforme complètement en bleu d'indigo, tandis que l'acide orthonitrophényloxacrylique se change, lorsqu'il est chauffé, en bleu d'indigo.

Les substitutions qu'on peut opérer dans le noyau benzénique de l'acide orthonitrocinnamique, par des homologues ou par les groupes AzO^2, CH^3, C^2H^5, n'ont pas grande influence sur la synthèse de l'indigo; la réaction reste toujours la même, il se forme simplement des matières colorantes qui sont identiques aux produits de substitution de l'indigo.

Les dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, ses homologues et les produits de substitution, qui ont un rapport plus ou moins direct avec la synthèse de l'indigo, sont :

1° Le dérivé dibromé de l'acide orthonitrocinnamique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2Br^2COOH \end{array} \right.$$

2° L'orthonitromonobromcinnamique :

$$C^6H^4AzO^2C^2HBrCOOH$$

3° L'acide orthonitrophénylpropiolique :

$$C^6H^4AzO^2C^2COOH$$

4° L'acide orthonitrophénylbromolactique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^3OBrCOOH \end{array} \right.$$

5° L'acide orthonitrophényloxacrylique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2OCOOH \end{array} \right.$$

De plus, les homologues de ces dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, homologues obtenus par remplacement du groupe méthyle dans le noyau benzénique ; ces homologues se forment d'ailleurs lorsque, dans la préparation synthétique de l'acide cinnamique, on emploie à la place de toluène pur des produits commerciaux renfermant encore du xylène ou du cumène.

Enfin, les produits de substitution chlorés, bromés ou nitrés des corps dont on vient de faire la nomenclature ; par exemple l'acide orthonitrocinnamique chloré :

$$C^6H^3Cl \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2COOH \end{array} \right.$$

ou bromé :

$$C^6H^3Br \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2COOH \end{array} \right.$$

ou nitré :

$$C^6H^3AzO^2 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2COOH \end{array} \right.$$

Donnons avec M. Bæyer la description de la préparation d'un de ces dérivés.

Lorsqu'on soumet l'acide orthonitrocinnamique, à la température ordinaire, à un courant de brome gazeux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption, il se forme l'acide orthonitrocinnamique dibromé qui est purifié par recristallisation de la benzine. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2COOH \end{array} \right. + 2Br = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2Br^2COOH \end{array} \right.$$

L'acide orthonitrophénylpropiolique est obtenu en chauffant une solution alcoolique d'acide orthonitrocinnamique dibromé avec de la potasse alcoolique ; la solution est diluée avec de l'alcool, l'alcool distillé et l'acide précipité par de l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2Br^2COOH \end{array} \right. + 3KOH = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2COOK \end{array} \right. + 2KBr + 3H^2O$$

Pour préparer l'acide orthonitrophénylchlorolactique, on dissout l'acide orthonitrocinnamique dans du carbonate de soude ; la solution est saturée à froid par du chlore ; l'acide orthonitrophénylchlorolactique est extrait par de l'éther après avoir acidulé la solution alcoolique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ C^2H^2COOH \end{array} \right. + ClOH = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} AzO^2 \\ (C^2H^3ClO)COOH \end{array} \right.$$

Il peut se former dans cette réaction deux somères, selon que le chlore vient se combiner au carbone le plus près du noyau benzénique ou celui voisin du groupe carboxyle.

L'acide orthonitrophényloxacrylique est obtenu de l'acide orthonitrophénylchlorolactique en dissolvant ce dernier dans de l'alcool et en chauffant avec la quantité calculée de potasse alcoolique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ C^2H^3OClCOOH \end{matrix} \right. + 2KOH = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} AzO^2 \\ C^2H^2OCOOK \end{matrix} \right. + KCl + 2H^2O$$

Pour passer des matières premières dont nous venons d'indiquer la préparation qui, théoriquement, est très-facile, aux bleus d'indigo et aux matières colorantes analogues, M. Bæyer indique les procédés suivants:

L'acide orthonitrophényloxacrylique sec ou en solution, soit dans du phénol, soit dans de l'acide acétique cristallisable, est chauffé à 110° centigrades. L'indigo se précipite avec dégagement gazeux, sous forme cristalline et peut être purifié par les dissolvants ordinaires.

L'acide orthonitrocinnamique dibromé est chauffé en solution aqueuse avec du carbonate de soude; la solution se colore en jaune et, par une ébullition prolongée, il se dépose du bleu d'indigo ; à la place du carbonate de soude on peut encore employer des oxydes alcalins. Une addition d'un agent réducteur, comme le glucose, favorise la production de la matière colorante.

L'acide orthonitrophénylpropiolique est chauffé en solution aqueuse avec des carbonates alcalins ou des alcalis caustiques, et avec des agents réducteurs faibles comme la glucose. La solution se colore rapidement en bleu et l'indigo se précipite à l'état cristallisé.

L'auteur anonyme de l'article rend attentif comme théoriquement la transformation de l'acide orthonitrocinnamique dibromé en bleu d'indigo est compliquée.

CH
CH C — AzO²
CH C — C — C⟨OH, O⟩
HBr HBr
CH

CH
CH C — Az
CH C — C — CH
O
CH

Il faut d'abord éliminer du brome et de l'hydrogène ainsi que de l'acide carbonique, ensuite le groupe AzO^2 doit être réduit, l'atome d'hydrogène fixé au carbone doit être remplacé par de l'oxygène; enfin l'atome de carbone dont le groupe COOH a été détaché doit devenir bivalent et se fixer à l'azote.

Ce sont là de nombreuses transformations, et on est autorisé à se demander comment le carbonate de soude et le glucose peuvent opérer ces changements, tandis que des agents réducteurs plus énergiques transforment l'acide orthonitrocinnamique en carbostyrile. L'auteur arrive à se demander si la matière colorante, produite par synthèse, est véritablement de l'indigo ou seulement un corps analogue ayant avec ce dernier presque toutes les propriétés communes. M. Sommaruga (1) a trouvé que la densité de vapeur du bleu d'indigo était 7.45, tandis que la formule précédente exige 9.06.

D'après un brevet d'addition, on produit le bleu directement sur le tissu. A cet effet, on mélange de l'acide orthonitrophénylpropiolique, du glucose ou d'autres agents réducteurs avec de la soude, et l'on imprime avec ou sans épaississant sur la fibre; enfin, on vaporise. Ou bien on chauffe simplement l'acide orthonitrophénylpropiolique fixé sur la fibre.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCV, p. 802.

DES ÉCORCES DE COTO ET DE LEURS ÉLÉMENTS CARACTÉRISTIQUES

Par Jul. Jobst et O. Hesse.

(Extrait des *Annalen der Chemie*, t. CLXXXXIX.)

L'un de nous a reçu, au printemps de 1873, un échantillon d'écorce expédié par une maison d'importation de Londres. Cette écorce était originaire de la Bolivie, et, bien que désignée par le nom d'*écorce de quinquina*, elle ne possédait aucune analogie avec les véritables écorces de quinquina. Un an plus tard environ, le professeur Wittstein reçut la même écorce de la maison de commerce R. Martens, de Hambourg. On l'informait, en même temps, que cette écorce avait été récoltée dans la région connue sous le nom de *Missiones*, à l'intérieur de la Bolivie, région où l'on récolte aussi l'écorce de quinquina proprement dite; on informait aussi le professeur Wittstein que l'usage interne de l'écorce en question, prise sous forme de poudre ou d'extrait alcoolique, est recommandé contre la diarrhée, contre la colique, ainsi que contre les douleurs névralgiques de dents, et que l'usage externe de la teinture est recommandé contre le rhumatisme et la goutte.

Selon Martens, cette écorce provient d'un *cinchona*. Cette opinion tient sans doute à ce que, primitivement, l'écorce en question était appelée *china coto*. Wittstein est d'avis que plusieurs propriétés de cette écorce accusent plutôt une laurinée ou une térébinthinacée qu'une rubiacée.

Le nom d'écorce de coto ou le nom de *coto-coto* se rencontre, du reste, aussi en Brésil, et y désigne, en effet, l'écorce d'une rubiacée, la *Palicurea densiflora*. Cette plante fournit-elle notre écorce de coto ou une écorce de la même famille? Nous l'ignorons.

Pour distinguer notre écorce de coto d'une écorce de coto qui a été mise en circulation plus tard dans le commerce, nous distinguerons la nôtre par le nom d'*écorce véritable de coto*; elle a été étudiée anatomiquement par C. Hartz (1), dont nous pouvons confirmer les indications en ce qu'elles ont d'essentiel. Les différences proviendraient de ce que nous avons pu étudier cette écorce d'une façon soutenue et certainement en plus grande quantité que ne l'a fait le professeur Hartz. Nous croyons donc que la description suivante de cette écorce sera la plus fidèle.

La véritable écorce de coto se compose de fragments de $0^m.6$, irrégulièrement brisés en partie, faiblement recourbés, dont la largeur va jusqu'à 60 millimètres et dont l'épaisseur atteint de 8 à 14 millimètres. La couleur de l'écorce est brun cannelle rosé; elle est généralement un peu plus foncée vers l'intérieur.

La partie externe manque généralement; elle a été apparemment enlevée à dessein; il ne s'en trouve que rarement quelques rudiments. L'odeur de l'écorce est d'abord agréable et rappelle un peu la cannelle. Cette odeur se développe surtout quand on divise l'écorce et finit par produire un violent éternuement. La saveur est pénétrante; elle n'est pas amère, ni mucilagineuse, ni astringente.

L'écorce en question présente une structure irrégulière : à l'extérieur, une masse grenue, se fendant en fragments assez plans, adhère à une partie cellulaire à fibres grossières, se fendant par éclats et sans surface plane. Cette partie cellulaire constitue l'écorce interne.

Hartz a trouvé que les membranes de toutes les cellules, sauf les cellules du parenchyme et du liber, sont bleuies par le chlorure de zinc iodé, ainsi que par l'iode et l'acide sulfurique. Par conséquent, elles se composent de cellulose pure. D'après lui, elles sont toutes à minces parois et contiennent des substances plus ou moins brunes, qui appartiennent à la classe des phlobaphèmes, et qui, par conséquent, peuvent être enlevées par l'ammoniaque ou par la lessive de potasse.

(1) *Archiv für Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 214, 1875.

Les cellules de sclérenchyme et de liber sont, par contre, jaune d'or; elles ne se colorent pas, après avoir été plongées pendant plusieurs mois dans la solution d'iode ou de rosaniline, et lavées immédiatement à la glycérine. Elles sont généralement à une glume et ne contiennent pas d'éléments formés, sauf le plasma. Leurs membranes, Hartz l'affirme, sont très-nettement composées de nombreuses couches concentriques; elles sont traversées de nombreux canaux à pores, lignifiées, très-dures, et si elles n'ont pas subi un traitement préalable, elles ne sont pas bleuies par le chlorure de zinc iodé ou par l'iode et l'acide sulfurique.

L'écorce externe et l'écorce interne contiennent, dans les cellules parenchymateuses, non épaissies, de petites quantités d'un tannin dont la couleur tire sur le vert de fer et qui, primitivement, ne pouvait se trouver qu'à l'état de dissolution.

Ce tannin s'y trouve en même temps que des phlobaphènes. Les cellules les plus riches en phlobaphènes le contiennent en plus grande quantité que les cellules les moins riches. Il y a de l'amidon en petite quantité dans presque toutes les cellules parenchymateuses; les grains d'amidon sont simples ou à demi composés, petits, ordinairement en plus grand nombre à l'intérieur d'une cellule. Indépendamment de l'amidon, Hartz a trouvé, dans les mêmes formes cellulaires, de grandes gouttes remplissant souvent des cellules entières, ou des grains ressemblant à du suif, d'un mélange incolore ou faiblement coloré en jaune, qui était extractible par l'éther, paraissait visqueux après l'évaporation de l'éther et se solidifiait souvent en aiguilles incolores ayant l'aspect du camphre et répandant l'odeur pénétrante de ce corps. Les parcelles enfermées dans les cellules et désignées par le nom de *globules de graisse*, présentent souvent des couches concentriques, et, à l'intérieur, un noyau.

L'examen chimique que Wittstein (1) a effectué conformément à son *Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen auf ihre organischen Bestandheile* (*Instruction pour l'analyse chimique de plantes et d'éléments de plantes au point de vue de leurs éléments organiques*), a donné une huile essentielle jaune pâle, plus légère que l'eau et possédant une saveur aromatique piquante, analogue à celle du poivre, un alcaloïde volatil, rappelant la triméthyle-amine, une résine molle, brun jaune, et une résine dure, brun foncé; en outre, de l'amidon, de la gomme, du sucre, de l'acide oxalique (à l'état de sel de chaux), de l'acide tannique d'un vert de fer, de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide butyrique.

L'un de nous (2) a trouvé, dans l'écorce en question, un corps cristallisant bien, la cotoïne, à laquelle nous avons pu ajouter, dans le cours de la présente recherche, deux autres substances cristallisables, la dicotoïne et l'acide pipéronylique, autres éléments de la même matière.

En ce qui concerne les effets thérapeutiques de l'écorce en question, le docteur von Gietl (3) a fait à ce sujet des observations excessivement précieuses. Von Gietl a employé, dans ses expériences, tantôt la poudre de l'écorce, tantôt une teinture alcoolique de ladite écorce. Ces préparations ont été employées dans seize cas de diarrhée; 15 guérisons.

Les propriétés chimiques de la cotoïne conduisaient à supposer que cette substance était le véhicule de cette action, ce qui, dans la suite, a été confirmé par des expériences directes.

Tandis que nous nous occupions de l'étude de cette écorce, on porta sur le marché une autre écorce de coto (4) qui avait une grande analogie avec l'écorce précédente.

Cette nouvelle écorce, autant que nous sachions, est récoltée sur les bords du fleuve Mapiri (en Bolivie). Elle forme des morceaux dont la longueur atteint jusqu'à $0^{mm}.7$, la largeur de 40 à 70 millimètres, et l'épaisseur de 12 à 18 millimètres. La cassure de cette écorce est tout à fait semblable à la cassure de l'écorce précédente; la couleur ressemble

---

(1) *Archiv für Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 219.

(2) Jul. Jobst. *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. XXV, p. 23 (1876).

(3) *Arch für Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 221.

(4) Jul. Jobst. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, 1633 (1876).

également. Cependant, on remarque fréquemment à l'extérieur l'enveloppe blanchâtre profondément marquée de sillons longitudinaux. L'odeur est beaucoup plus faible que celle de l'écorce précédente; elle est agréable et rappelle la muscade. La saveur est légèrement brûlante. Le mode d'empaquetage ressemble exactement à celui de l'écorce précédente, de sorte qu'on est fortement exposé à les confondre. Pour la distinguer de l'écorce précédente, par le nom, nous avons proposé de la nommer *écorce de paracoto*. Cependant, on la désigne très-souvent, et faussement, dans le commerce, par le nom d'*écorce de coto*. Nous ne ferons aucun usage de ce nom dans les pages suivantes, parce que, dans ces circonstances, il manque de précision.

Les expériences que le docteur Burkart a faites avec la teinture alcoolique de cette écorce ont montré que l'action spécifique de l'écorce de paracoto est analogue à celle de la véritable écorce de coto, mais suffisamment plus faible. L'examen chimique a révélé, en effet, que cette écorce rappelle la précédente par la présence de l'acide pipéronlique, mais contient, en outre, des matières qui, sous le rapport de leur constitution, diffèrent essentiellement de la cotoïne et de la dicotoïne. Indépendamment de l'acide pipéronique, nous avons trouvé surtout, dans l'écorce de paracoto : de la paracotoïne, de l'hydrocotoïne, de la dibenzoyle-hydrocotoïne, de la leucotine, de l'oxyleucotine, une huile essentielle, des quantités assez considérables de résines volatiles et de très-petites quantités d'un tannin vert de fer. Le tannin et les résines n'ont pas été l'objet d'une étude approfondie. Comme Wittstein affirmait que la première écorce contenait un alcaloïde volatil (ce que nous n'avons pas encore pu confirmer jusqu'à présent), nous avons étudié dans ce sens, à titre de comparaison, de grandes quantités d'écorce de paracoto, mais nous n'avons pu également y découvrir aucun alcaloïde volatil.

Nous avons reconnu que la paracotoïne est le principal véhicule de l'action thérapeutique de cette écorce.

L'écorce de paracoto est actuellement celle de ces deux écorces que l'on rencontre le plus fréquemment dans le commerce. Cependant, comme nous l'avons déjà dit, on ne la distingue pas par un nom spécial de l'autre écorce de coto. Il n'est donc pas étonnant que, vu la grande analogie de ces deux écorces, la différence qui existe entre elles ait échappé à certains fabricants s'occupant des préparations susdites et que, par conséquent, ils aient vendu comme cotoïne un produit cristallisé quelconque, qui, généralement, ne contenait pas de cotoïne. Généralement, ces préparations étaient le mélange des alcaloïdes cristallisables, tel qu'on le retire au moyen de l'éther, etc., de l'écorce de coto. Mais la cotoïne et la paracotoïne diffèrent essentiellement dans l'intensité de leur action physiologique. Cette méprise provoqua, de la part des médecins, de grandes divergences d'opinion au sujet de l'efficacité des matières en question.

Pour obvier à ces divergences, nous avons autrefois passé brièvement ce sujet en revue (1); cependant, cette étude paraît avoir eu peu de résultats. Nous faisons maintenant un nouveau pas en avant.

Nous allons consigner ci-dessous les résultats de l'étude approfondie que nous avons entreprise sur le sujet en question, et faire connaître les caractères qui sont nécessaires pour distinguer d'une manière *facile* et *commode* les diverses matières. D'autre part, nous osons espérer que les médecins se mettront à vérifier l'action thérapeutique des substances les plus importantes du coto avec moins de préjugé et de parti-pris qu'ils n'ont fait, en général, jusqu'à présent.

COTOÏNE

Pour la préparer, on traite, par l'éther froid, dans l'appareil à déplacement, la *véritable écorce de coto* grossièrement pulvérisée, on enlève l'éther en grande partie et l'on mélange d'éther de pétrole le résidu encore chaud. La quantité d'éther de pétrole ajouté dépend de la quantité d'éther éthylique encore présent.

Lorsque le mélange est convenable, il se sépare, pendant le refroidissement, une abon-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 249 (1877).

dante quantité d'une masse oléo-résineuse brun noir. On verse ensuite la solution, lorsqu'elle s'est complétement éclaircie, dans un vase plat, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. On voit, presque au fur et à mesure de l'évaporation de l'éther, cristalliser la cotoïne, qui se dépose en grands cristaux jaune soufre. Une grande partie de la cotoïne passe, du reste, dans la masse oléo-résineuse qui vient d'être mentionnée. On fait bouillir cette masse avec de l'eau et un peu de chaux, et l'on sature d'acide acétique ou d'acide chlorhydrique la solution encore chaude, limpide, brun jaune; un trouble laiteux, blanc rosé, y apparaît. Dans le cours de vingt-quatre heures environ, la solution s'est éclaircie et il s'est formé de grandes feuilles cristallines jaunâtres, brillantes, qui ont souvent plusieurs centimètres de longueur et sur lesquelles se sont déposées des aiguilles jaune pâle, tantôt seules, tantôt en réseau. Les deux formes cristallines appartiennent à une seule et même substance, à la cotoïne.

Quand on a, d'une manière ou de l'autre, obtenu le produit brut, on le fait cristalliser encore dans l'eau bouillante, avec addition d'un peu de noir animal, une fois ou deux, selon la nature de la masse brute, pour le purifier complétement.

Cette purification est excessivement longue, parce que la substance fond, lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau sans discontinuer, et ne se dissout plus ensuite que faiblement. Elle ne convient donc que pour la préparation de petites quaniités de cotoïne.

La cotoïne ainsi préparée forme des prismes jaune pâle, généralement recourbés; tandis que, si l'on fait évaporer lentement une solution de cette substance dans l'alcool ou dans le chloroforme, la cotoïne cristallise en grands prismes ou en plaques. Parfois, dans ce dernier cas, elle se sépare à l'état amorphe et elle ne cristallise qu'au bout de quelque temps. Elle se dissout facilement dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'acétone et le sulfure de carbone; par contre, elle est presque insoluble dans l'éther de pétrole. L'eau bouillante la dissout un peu plus abondamment que l'eau froide; cette dernière absorbe très-peu de la substance, qui, cependant, lui communique une coloration jaune assez foncée.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins simples dissolvent facilement la cotoïne et l'abandonnent complétement par addition d'un excès d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. Quand on introduit de l'acide carbonique dans ces solutions basiques, cet acide précipite la plus grande partie de la cotoïne. Le bisulfite de potassium la dissout également; cependant, il s'en sépare inaltéré par addition d'acides.

L'acide nitrique concentré est coloré peu à peu en rouge sang, à froid, par la cotoïne; quand on chauffe, il se dissout peu à peu avec une couleur rouge sang. Cette solution dépose par refroidissement, ainsi que par addition d'eau, une résine rouge.

L'acide sulfurique concentré dissout la cotoïne avec une couleur rouge brun. L'acide chlorhydrique concentré est coloré en jaune par la cotoïne et la dissout, quand on chauffe, avec une couleur jaune; par le refroidissement, la cotoïne cristallise sans altération.

La solution aqueuse de la cotoïne a une réaction neutre et réduit à froid les sels d'argent et d'or. L'acétate neutre de plomb n'y produit pas de précipité, mais l'acétate de plomb y produit un précipité jaune. Le perchlorure de fer produit dans la solution étendue une coloration noir brun, tandis que, dans la solution concentrée, indépendamment de cette coloration, il se produit encore un précipité brun noir. Quand on emploie une solution alcoolique de cotoïne, le perchlorure de fer y produit une coloration rouge brun foncé, et l'acétate neutre de plomb (dissous dans l'eau) un précipité jaune cristallin; ce dernier n'est cependant pas autre chose que de la cotoïne.

La liqueur de Fehling est réduite lentement à froid, rapidement à chaud.

La cotoïne a une saveur âcre et pénétrante; sa poussière provoque l'éternuement et la toux. La solution n'agit pas sur la lumière polarisée.

Elle fond à 130 degrés (sans correction) en un liquide jaunâtre qui, pendant le refroidissement, se solidifie, au bout de quelque temps, à l'état cristallin. Des traces de substances résineuses, comme les fournit la véritable écorce de coto, peuvent abaisser notablement le point de fusion de la cotoïne.

La cotoïne n'est pas volatile, et, par suite, se décompose à haute température. Elle cristallise, exempte d'eau, et, par conséquent, ne présente de perte ni à 100 degrés, ni à 140 degrés, quand elle a été desséchée préalablement dans l'exsiccateur.

Pour les analyses suivantes, nous avons employé la substance que nous avions préparée de différentes manières : I. en dissolvant la matière dans la lessive de soude étendue et précipitant au moyen de l'acide carbonique ; II. en faisant cristalliser une fois dans l'eau ; III. en faisant cristalliser deux fois dans l'eau ; IV. en dissolvant dans le bisulfite de sodium, en précipitant par l'acide et en faisant cristalliser dans l'eau ; et V. en traitant par le lait de chaux les précipités bruns, mentionnés plus haut, et en précipitant par l'acide chlorhydrique. Du reste, la substance mentionnée en I n'était pas encore complétement pure.

Voici les résultats que nous a donnés l'analyse pour ces diverses préparations :

I.	0gr.2713	desséchés à 90 degrés	ont donné	0.689	de CO^2	et	0.1220	de H^2O.
II.	0gr.2277	—	—	0.583	—		0.1010	—
III.	0gr.2586	à 100 degrés	—	0.6575	—		0.1145	—
IV.	0gr.2554	dans l'exsiccateur	—	0.6515	—		0.1160	—
V.	0gr.2079	à 100 degrés	—	0.5260	—		0.0905	—

Ces nombres conduisent à la formule empirique $C^{22}H^{18}O^6$, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

	Exigé pour $C^{22}H^{18}O^6$.		Trouvé. I	II	III	IV	V
C^{22}......	264	69.84	69.26	69.83	69.34	69.57	69.00
H^{18}......	18	4.76	4.99	4.92	4.92	5.04	4.83
O^6......	96	25.40	.....	.....	.....	.....	.....
	378	100.00					

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, la solution aqueuse de la cotoïne a une réaction neutre, et, par conséquent, ne possède pas les propriétés d'un acide prononcé. Néanmoins, elle se dissout dans les alcalis, la chaux et la magnésie, avec lesquels elle forme des solutions brun jaune. Ces solutions se colorent peu à peu en brun foncé à l'air.

Quand on traite l'ammoniaque par un excès de cotoïne et qu'on ajoute à la solution brun jaune ainsi obtenue une solution d'acétate neutre de plomb, il se forme un beau précipité jaune, amorphe, floconneux, de cotoïne très-plombée.

Quant à la substance desséchée à 125 degrés :

0gr.5285 ont donné par combustion, etc., 0.480 de SO^4Pb.

	Exigé pour $C^{22}H^{12}Pb^3O^6$.	Trouvé.
Pb^3...........	62.52	62.04

Quand la solution aqueuse de la cotoïne est mélangée d'acétate de plomb, il se produit un précipité jaune, amorphe, qui contient essentiellement moins de plomb que la combinaison mentionnée ci-dessus.

TRIBROMOCOTOÏNE

La cotoïne, en solution dans le chloroforme, est traitée par le brome, à la température ordinaire, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus absorbé, puis on chasse le chloroforme dans l'air, ce qui a pour effet d'éliminer de grandes quantités d'acide bromhydrique, et l'on dissout le résidu, lorsqu'il est devenu cristallin, dans un peu d'alcool chaud. Pendant le refroidissement de la solution, la combinaison tribromée cristallise en beaux prismes jaunes, fondant à 114 degrés (sans correction). Ces prismes sont anhydres. Ils ont donné à l'analyse, les nombres suivants :

0gr.2465 de substance ont donné 0.3845 de CO^2 et 0.0555 de H^2O.
0gr.2450 — — 0.2265 de AgBr.

	Calculé pour $C^{22}H^{15}Br^3O^6$.		Trouvé.
C^{22}........	264	42.92	42.54
H^{15}........	15	2.43	2.50
Br	240	39.02	39.07
O^6	96	15.63	.....
	615	100.00	

La tribromocotoïne est presque insoluble dans l'eau froide. Quand on la fait bouillir avec de l'eau, elle se dissout peu à peu et finit par former, en se décomposant apparemment, une solution rouge sang foncé qui se trouble en se refroidissant. L'alcool la dissout facilement, surtout à chaud, et fournit de jolis prismes en s'évaporant ou en se refroidissant. La solution alcoolique se colore en brun foncé intense, par addition d'un peu de perchlorure de fer. Le chloroforme et l'éther dissolvent bien cette substance, surtout le premier liquide. L'acide sulfurique concentré colore les cristaux en jaune et finit par les dissoudre, lorsqu'on chauffe, avec une couleur brun sale. L'acide nitrique concentré ne modifie pas essentiellement la substance; il se produit, lorsqu'on chauffe, une résine jaune rosé.

TRIACÉTYLECOTOÏNE

On chauffe de la cotoïne avec de l'anhydride acétique, en tubes scellés, pendant deux heures, entre 160 et 170 degrés, puis on élimine l'anhydride et l'on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante.

Cette nouvelle combinaison cristallise en grands prismes anhydres qui fondent à 94 degrés (sans correction). Elle ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer, ou quand on la chauffe avec l'acide nitrique, elle se dissout facilement dans le chloroforme et dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool froid, facilement dans l'alcool chaud.

$0^{gr}.331$ de substance desséchée dans l'exsiccateur ont donné 0.8075 de CO^2 et 0.1505 de H^2O.

	Calculé pour $C^{22}H^{13}O^3.(C^2H^3O^2)^3$	Trouvé.
C	66.66	66.53
H	4.76	5.02

Manière dont se comporte la cotoïne en présence de l'acide chlorhydrique concentré. — La cotoïne, comme il a été mentionné plus haut, se dissout, quand on la chauffe dans l'acide chlorhydrique concentré, et cristallise sans changement pendant le refroidissement.

Nous avons chauffé de la cotoïne et de l'acide chlorhydrique concentré, en tubes scellés, pendant deux heures, à 140 degrés. La solution s'est colorée en rouge et la cotoïne s'est décomposée complétement. A l'ouverture du tube, on n'y a pas remarqué de pression. Le contenu de ce tube a été saturé d'ammoniaque et agité avec de l'éther qui, en s'évaporant, a laissé en quantité relativement faible une substance amorphe rouge, dont nous ne sommes plus occupés, ses propriétés ne la recommandant guère à notre attention. L'éther a enlevé à la solution ammoniacale acidulée de nouveau des quantités considérables d'acide benzoïque.

Manière dont se comporte la cotoïne en présence de l'hydroxyde de potassium fondu. — Une partie de cotoïne a été chauffée, dans une capsule d'argent, avec 5 parties d'hydroxyde de potassium et un peu d'eau. Au bout de peu de temps, la masse s'est solidifiée et il s'est séparé une combinaison de la cotoïne avec le potassium. Nous avons alors chauffé plus fortement; la combinaison a fini par fondre, puis elle a perdu subitement sa couleur jaune et la masse fondue est devenue à peu près blanche. Ce dernier phénomène a été considéré comme annonçant la fin de la réaction.

La masse fondue a été ensuite dissoute dans l'eau et saturée d'acide chlorhydrique; il s'est produit un trouble laiteux et une abondante cristallisation a eu lieu. Ces cristaux ont été rassemblés, purifiés d'une manière convenable, et enfin nous en avons préparé la combinaison d'argent.

$0^{gr}.291$ ont donné à la combustion 0.1378 de Ag = 47.35 pour 100.
Le benzoate d'argent exige 47.17 pour 100.

En réalité, les autres propriétés de cette substance n'indiquent que l'acide benzoïque.

Dans la réaction en question, il ne se dégage pas d'hydrogène, et ce n'est qu'au commencement qu'on perçoit une odeur agréable rappelant l'essence d'amandes amères.

Quand on fond la substance dans la cornue, avec l'hydroxyde de potassium, il distille un liquide ayant l'odeur de l'essence d'amandes amères, sur lequel nagent quelques gouttelettes oléagineuses. Cette substance odorante ne peut cependant pas être de l'essence d'amandes amères, parce que cette essence, non plus que sa solution aqueuse, ne s'acidifie pas à l'air, et, par conséquent, ne forme pas d'acide benzoïque.

DICOTOÏNE

Quand on traite la cotoïne brute, par l'eau bouillante, il ne cristallise que de la cotoïne, au commencement; si l'on fait bouillir de nouveau la partie non dissoute avec la liqueur filtrée, on observe que, plus on répète souvent ce traitement, plus il se dépose de cristaux foliacés.

Ces cristaux ont été, autant que possible, séparés, au tamis, de la cotoïne mélangée avec eux; les feuillets les plus grands sont restés dans le tamis et n'ont plus été séparés que par sélection de la cotoïne mélangée encore avec eux. Nous n'avons trouvé aucun moyen de les séparer ou de les purifier autrement.

Nous avons précédemment, sur la foi de l'analyse I, considéré cette substance comme étant $C^{20}H^{16}O^{5}$, et nous l'avions nommée *cotonétine*; mais l'étroite relation qui, comme nous l'avons constaté depuis, existe entre cette substance et la cotoïne, nous décide maintenant à lui attribuer la formule $C^{44}H^{34}O^{11}$ et à la nommer *dicotoïne*. En effet :

I. $0^{gr}.2144$ desséchés dans l'exsiccateur ont donné 0.5605 de CO^2 et 0.0955 de H^2O.
II. $0^{gr}.2064$ — — 0.5425 — 0.0960 —

	Calculé pour $C^{44}H^{34}O^{11}$.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{44}	528	71.52	71.29	71.73
H^{34}	34	4.61	4.95	5.16
O^{11}	176	23.87	.....	.....
	738	100.00		

La dicotoïne fond dans l'eau bouillante et ne s'y dissout que faiblement. Pendant le refroidissement de la solution apparaissent de nouveau des feuillets jaune pâle, brillants, et, à côté de ces feuillets, on rencontre des formes qui rappellent celles de la cotoïne. Si, maintenant, on dissout dans l'éther le résidu fondu ou la partie non dissoute, que l'on traite cette solution par le noir animal et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, il se produit un résidu jaune, amorphe, qui se transforme bientôt en cristaux foliacés, fondant vers 100 degrés.

$0^{gr}.2395$ de cette substance, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.610 de CO^2 et 0.104 de H^2O
ou 69.46 pour 100 de C et 4.86 pour 100 de H.

nombres qui conduisent à la composition de la cotoïne. La dicotoïne, par ébullition avec l'eau, s'était donc transformée en grande partie en cotoïne, qui, du reste, fondait à une température notablement plus basse que la cotoïne prismatique. Cette différence autorisait à supposer qu'entre les deux préparations, il y avait peut-être isomérie. Pour asseoir un jugement plus certain, nous avons transformé la cotoïne foliacée en la combinaison acétylique, par traitement au moyen de l'anhydride acétique, à chaud. Cette combinaison possédait les mêmes propriétés que la triacétylecotoïne décrite ci-dessus. Comme nous avons pu déceler, dans la lessive-mère alcoolique de la combinaison triacétylée, de petites quantités de substances étrangères, ce résultat nous autorise à supposer que si la

cotoïne foliacée se comporte autrement que la cotoïne prismatique, la différence de forme et de propriétés ne tient qu'à des impuretés.

La substance cristallisant en feuillets est donc un anhydride de la cotoïne qui serait à la cotoïne ce que l'acide digallique est à l'acide gallique.

La dicotoïne forme des feuillets brillants, presque blancs, qui se dissolvent facilement dans l'alcool, l'acétone, l'éther, le chloroforme, l'ammoniaque et la lessive de soude. La solution alcoolique donne avec le perchlorure de fer la même coloration que la solution de cotoïne correspondante. Avec l'acétate neutre de plomb, il ne se produit pas de précipité dans la solution aqueuse, mais dans la solution ammoniacale. Le précipité obtenu dans ce dernier cas est jaune, amorphe, et de composition variable. Chauffé avec l'hydrate de potasse, il se transforme en cotoïne. Son point de fusion est situé entre 74 et 77 degrés. Quand on le chauffe avec l'acide citrique, il donne une solution rouge sang qui, par le refroidissement, abandonne une résine rouge.

PARACOTOÏNE

Pour préparer la paracotoïne, on extrait par l'éther l'*écorce de paracoto* réduite en morceaux, on abandonne à lui-même, pendant quelques jours, le résidu obtenu après distillation de l'éther. Pendant ce laps de temps, ledit résidu se prend à l'état cristallin. La masse cristalline consistant en paracotoïne, en oxyleucotine, en leucotine et en dibenzoyle-hydrocotoïne est alors séparée, par pression, de la lessive-mère résineuse et décomposée en ses éléments par cristallisation fractionnée dans l'alcool chaud; la paracotoïne est le produit de la première cristallisation. Cette paracotoïne est complétement pure, lorsqu'à l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, un spécimen ne se colore plus en vert bleu, mais forme une solution dont la couleur varie du jaune au jaune brun.

La paracotoïne cristallise en beaux feuillets brillants, jaune pâle, qui fondent à 152 degrés (sans correction) et se subliment à haute température, sans modification apparente. La paracotoïne fondue se prend à l'état cristallin vers 148 degrés. Elle se dissout bien dans l'éther et dans le chloroforme, elle se dissout facilement aussi, à l'ébullition, dans l'alcool, dans l'acétone et dans la benzine, et, dans ces derniers cas, cristallise pendant le refroidissement de la solution. L'eau bouillante, elle aussi, dissout un peu la paracotoïne, et, en refroidissant, l'abandonne en minces feuillets.

La paracotoïne a une réaction neutre; elle est insipide et ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Dissoute dans le chloroforme, elle ne fait pas varier le plan de la lumière polarisée.

La paracotoïne se dissout un peu dans l'ammoniaque, surtout quand on chauffe et cristallise sans altération. La paracotoïne se dissout aussi dans la lessive de potasse ou de soude; seulement, elle se transforme alors rapidement, surtout quand on la chauffe, en un acide faible, l'acide paracotoïnique $C^{19}H^{17}O^7$. Comme la paracotoïne est composée conformément à la formule $C^{19}H^{12}O^6$, ainsi que le montrent les analyses précédentes, elle doit être considérée, en quelque sorte, comme l'anhydride de l'acide en question.

En effet, la paracotoïne, desséchée à 100 degrés, a donné les résultats suivants :

I.	0gr.223	de substance	ont donné	0.548	de CO^2	et 0.0785	de H^2O.
II.	0gr.3413	—	—	0.8435	—	0.119	—
III.	0gr.2867	—	—	0.7095	—	0.098	—
IV.	0gr.2808	—	—	0.694	—	0.0975	—

De ces résultats, on déduit pour la paracotoïne la formule $C^{19}H^{12}O^6$:

	Exigé par la formule		Trouvé. I	II	III	IV
C^{19}	228	67.85	67.02	67.42	67.49	67.40
H^{12}	12	3.57	3.91	3.87	3.79	3.85
O^6	96	28.58	.....	.....	.....	.....
	336	100.00				

La paracotoïne se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur brun-jaune; elle se dissout pareillement dans l'acide nitrique concentré, pourvu que dans ce dernier cas on chauffe. Pendant le refroidissement de la solution nitrique, il se sépare des prismes jaunes qui, on peut le présumer, sont constitués par une paracotoïne nitrée.

Que l'on chauffe la substance avec de l'acide chlorhydrique concentré, on finit, à 140 degrés, par n'avoir qu'une masse charbonneuse avec un peu d'acide protocatéchique.

Qu'en outre, on chauffe la substance pendant plusieurs heures avec de l'acide acétique glacial ou de l'anhydride acétique où elle se dissout bien, on récupérera, dans les deux cas, après élimination du dissolvant, la substance inaltérée.

La manière dont la paracotoïne se comporte en présence du brome est digne de remarque. En effet, qu'on ajoute du brome, goutte à goutte, à la dissolution de la substance dans le chloroforme, le brome est d'abord absorbé et il se dégage de l'acide bromhydrique; mais plus tard, lorsque l'on continue à ajouter du brome, il se sépare subitement un précipité cristallin, rouge écarlate. Ce précipité a été rassemblé et lavé au chloroforme. Seulement, pendant ce lavage, la substance est devenue d'un jaune intense aux endroits où elle était en contact avec l'air humide. Lorsqu'ensuite on s'est mis à la dessécher entre du papier buvard, elle a rapidement viré au jaune, en dégageant de l'acide bromhydrique.

La substance, lavée avec un peu d'alcool, a été analysée, après avoir été desséchée dans l'exsiccateur. A l'analyse :

$0^{gr}.254$ de substance ont donné 0.172 de AgBr ou 28.81 pour 100 de Br.

Ensuite la substance a été desséchée à 100 degrés, et il y a eu une perte de près de 1.5 pour 100, qui ne paraissait consister qu'en acide chlorhydrique. La substance s'était colorée en vert de chrome. Alors :

$0^{gr}.2179$ de substance ont donné 0.397 de CO^2 et 0.495 de H^2O.
$0^{gr}.1820$ — — 0.118 de AgBr.

La formule :

$$C^{38}H^{21}Br^{3}O^{12} = 2\ C^{19}H^{10\,1/2}Br^{1\,1/2}O^{6}$$

est celle à laquelle ces nombres correspondent le mieux.

Pour 100 parties :

	La formule exige :	On a trouvé :
C	50.16	49.64
H	2.31	2.52
Br	26.40	27.58

Ce dérivé, à en juger d'après ses propriétés, ne doit être considéré que comme une paracotoïne bromée. Qu'on le chauffe, en effet, avec de la lessive de potasse, on perçoit aussitôt l'odeur caractéristique de la paracumarhydrine, substance à laquelle la paracotoïne donne naissance dans des circonstances analogues. Alors aussi, l'excès d'acide fera apparaître dans la solution potassique un précipité jaune rappelant l'acide paracotoïnique. Ce précipité serait un acide paracotoïnique bromé.

Manière dont la paracotoïne se comporte en présence de l'hydroxyde de potassium.

Quand on fond de la paracotoïne (1 partie) avec de l'hydroxyde de potassium (4 parties), un violent dégagement d'hydrogène se produit aussitôt. Si, lorsque ce dégagement s'est affaibli et que la masse fondue est refroidie, on sature cette masse au moyen d'acide sulfurique étendu, ce qui précipite une petite quantité d'une masse charbonneuse, et que l'on agite avec de l'éther la solution filtrée et éclaircie, cet éther absorbe des quantités considérables d'acide protocatéchique. Si, d'autre part, on soumet la solution sulfurique à la distillation, il passe de l'acide formique. La quantité de cet acide qui s'est formée dans cette réaction est cependant relativement faible.

Lorsqu'on chauffe les deux substances dans la capsule d'argent, il se produit, au début, une odeur agréable, rappelant la cumarine.

Chauffée avec de la lessive de potasse, la paracotoïne se dissout avec une couleur jaune. Bientôt la solution se colore en jaune foncé, et alors on perçoit une forte odeur de cumarin. Pour recueillir la matière volatile, on réunit le vase à ébullition avec une allonge qui doit être bien refroidie. Lorsqu'on soutient l'ébullition, il passe dans la cornue une masse blanche, d'aspect graisseux, d'une odeur pénétrante de cumarine. Nous avons nommé cette substance *paracumarhydrine*. Le vase où s'est fait l'ébullition en conserve cependant une partie que l'éther peut enlever à la solution qui la renferme; l'éther, en s'évaporant, l'abandonne à l'état cristallin.

L'essai que nous avons fait d'obtenir la substance à odeur de cumarine, contenue dans la solution potassique, par distillation prolongée de cette solution, est resté infructeux, car nous croyions au début que le dérivé de la paracotoïne, lequel ne se volatilise pas avec les vapeurs d'eau, était une autre substance que la paracumarhydrine, peut-être de la paracumarine. Seulement, l'expérience nous a appris que, dans les deux cas, nous avions affaire à une seule et même substance. Apparemment la volatilité de la paracumarhydrine, volatilité observée lors de la production de ce corps, dépend de sa grande division, par suite de laquelle une partie de cette matière est entraînée avec les vapeurs d'eau.

Nous avons employé pour l'analyse la substance desséchée dans l'exsiccateur et préparée comme il est indiqué ci-dessous :

I. 0.gr.2072, obtenus immédiatement par distillation avec la lessive de potasse, ont donné : 0.5005 de CO^2 et 0.935 de H^2O.

II. 0gr.2043 soustraits par l'éther à la dissolution potassique, puis cristallisés dans l'eau bouillante, ont donné : 0.4945 de CO^2 et 0.095 de H^2O.

De là, résulte la formule $C^9H^8O^3$:

	Exigé par la formule :		Trouvé. I	Trouvé. II
C^9.............	108	65.85	65.81	66.01
H^8.............	8	4.87	5.01	5.16
O^3.............	48	29.28	.....	.....
	164	100.00		

La paracumarhydrine forme des feuillets incolores, doués de l'odeur de la cumarine; ces feuillets, lorsqu'on les a obtenus immédiatement lors de la distillation ou lors de la décomposition de la paracotoïne par la lessive de potasse, fondent à 85° centigrades (sans correction); ils entrent déjà en fusion entre 82 et 83 degrés, lorsqu'ils ont été obtenus autrement. Lorsque la paracumarhydrine, obtenue immédiatement par distillation avec la lessive de potasse est cristallisée dans l'eau bouillante, elle présente également un point de fusion situé entre 82 et 83 degrés. La paracumarhydrine se distingue, dans sa composition, de la cumarine ou de la paracumarine, encore hypothétique maintenant, par le groupe atomique de H^2O. Il y avait lieu de penser que, traitée par des agents déshydratants, la paracumarhydrique se transformerait en l'une ou en l'autre substance. Nous avons donc chauffé la paracumarhydrine avec du chlorure de zinc à 100 degrés, mais nous avons trouvé que la substance en question n'est pas attaquée dans ces circonstancs. Il est vrai qu'au contact avec le chlorure de zinc la paracumarhydrine distillée s'y dissout et qu'une cristallisation foliacée se produit tout à coup, mais ces cristaux ne sont pas autre chose que la substance inaltérée. Notre substance paraît bien plutôt alliée au pipéronal; cette relation sera démontrée par d'autres essais.

La paracumarhydrine présente une réaction complétement neutre. Elle se dissout très-facilement dans l'éther, l'alcool, l'acétone et le chloroforme, peu dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, et elle cristallise, pendant le refroidissement de l'eau, en grands feuillets incolores.

D'après plusieurs observations, la paracotoïne, dans les conditions précédentes, ne contient que 5 pour 100 environ de paracumarhydrine.

La production de cette substance au moyen de la paracotoïne serait facile à expliquer, si l'on admettait qu'il se forme en même temps un peu d'acide carbonique :

$$C^{19}H^{12}O^{6} + 2H^{2}O = 2C^{9}H^{8}O^{3} + CO^{2}$$

La production de la substance dont il s'agit se rattache-t-elle à la formation d'une autre substance, qui n'a pas encore été préparée tout à fait pure; à la production d'un acide qui, finalement, constitue aussi 5 pour 100 environ du poids de la paracotoïne employée? C'est ce qui n'a pas pu encore être déterminé avec certitude.

Nous n'avons effectué jusqu'à présent qu'une analyse de cet acide. La matière qui a servi à cette analyse était cristalline, mais colorée en jaune. Quelques expériences, exécutées sur une petite échelle ont montré, du reste, que cet acide peut former des cristaux incolores. A l'analyse :

0gr.255 desséchés à 92 degrés ont donné 0.5695 de CO^2 et 0.093 de H^2O, ou 60.91 pour 100 de C et 4.05 pour 100 de H.

Cet acide a beaucoup d'analogie avec l'acide pipérinique; il se peut qu'il soit homologue avec ce dernier et présente une composition représentée par la formule $C^9H^8O^4$. Cette formule exige 60 pour 100 de C et 4.44 pour 100 de H.

L'acide en question fond à une température supérieure à 200 degrés; il se dissout très-difficilement dans l'alcool bouillant; ce liquide le fait cristalliser en petites aiguilles. L'éther dissout la substance assez difficilement et l'abandonne, par évaporation, en petits cristaux. Les solutions de ces cristaux présentent une réaction nettement acide. Elles ne sont pas colorées par le perchlorure de fer.

Quand on fait bouillir la paracotoïne avec de l'hydrate de baryte ou avec du lait de chaux, l'odeur de la paracumarhydrine ne se développe pas, ou du moins on ne la perçoit pas nettement. Seulement la paracotoïne est également modifiée : il se forme du paracotoïnate de baryte et de chaux. L'acide chlorhydrique sépare de ces combinaisons l'acide organique, que l'on peut purifier en le dissolvant dans l'ammoniaque et en le précipitant à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique.

Il est plus avantageux cependant de préparer l'acide paracotoïnique, au moyen de l'hydrate de chaux, à l'aide de la paracotoïne. On traite d'abord la solution par l'éther, afin d'enlever la paracumarhydrine, puis on précipite l'acide organique au moyen d'un excès d'acide chlorhydrique, ce qui donne naissance à un épais précipité jaune. On rassemble ce précipité; on le lave bien à l'eau froide; puis on le dissout dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque étendue, et l'on précipite encore une fois par l'acide chlorhydrique la solution filtrée et claire. Cette dernière opération a pour objet d'éliminer de petites quantités de l'acide susdit qui restent mélangées à la solution aqueuse ou lessive-mère. On peut donc se convaincre facilement de la présence ou de l'absence de l'acide en question, en agitant cette solution ou cette eau de lavage avec de l'éther qui le laissera éventuellement en s'évaporant.

L'acide paracotoïnique précipité de la solution ammoniacale par l'acide chlorhydrique est très-facile à laver à l'eau froide.

L'acide paracotoïnique a été, avant l'analyse, desséché dans l'exsiccateur. Nous avons constaté qu'il n'était pas avantageux de le dessécher à 100 degrés, parce que l'acide à cette température, du moins quand on le chauffe avec persistance, perd de l'eau et, par conséquent, se modifie. A 108 degrés (sans correction) l'acide fond et forme alors un liquide brun, faisant légèrement effervescence, qui se prend à l'état amorphe en refroidissant :

Résultats de l'analyse.

I. 0gr.2324, obtenus au moyen de l'hydrate de potasse, etc., ont donné 0.548 de CO^2 et 0.0815 de H^2O.
II. 0gr.2620, — — baryte, etc., — 0.610 — 0.0945 —

	Calculé pour $C^{19}H^{14}O^7$.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{19}.............	228	64.40	64.31	63.93
H^{14}.............	14	3 95	3.89	4.03
O^7.............	112	31.65	.....	.....
	354	100.00		

La production de l'acide paracotoïnique, au moyen de la paracotoïne, a donc lieu conformément à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{19}H^{12}O^{8} + H^{2}O}_{\text{Paracotoïne.}} = \underbrace{C^{19}H^{14}O^{7}}_{\text{Acide paracotoïnique.}}$$

L'acide paracotoïnique forme une poudre amorphe, d'un beau jaune, qui se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, présente, dans ces solutions, une réaction acide et ne se colore pas au contact du perchlorure de fer.

Il est presque insoluble dans l'eau, tandis qu'il se dissout très-facilement dans l'eau ammoniacale. L'acide paracotoïnique forme des sels avec les bases et neutralise complétement l'ammoniaque et la potasse ; cependant nous ne sommes pas parvenus à obtenir, à l'état cristallisé, l'une ou l'autre de ces combinaisons.

On obtient le *sel ammoniacal*, en traitant l'ammoniaque à froid par un excès d'acide paracotoïnique. On finit par obtenir une solution à réaction neutre qui, par la concentration, perd un peu d'ammoniaque et, en conséquence, élimine de l'acide.

L'acide paracotoïnique forme avec la *baryte* et la *chaux* des précipités pulvérulents, que l'on obtient en mélangeant le sel ammoniacal avec du chlorure de baryum ou avec du chlorure de calcium. On les obtient aussi directement en faisant réagir l'eau de baryte ou l'eau de chaux sur l'acide paracotoïnique ou enfin sur la paracotoïne. Ces deux sels se dissolvent assez bien dans l'eau *pure*.

0gr.0774 du *sel de baryte* desséché à 110 degrés ont donné 0.0216 de $SO^{4}Ba$, ce qui correspond à 16.40 pour 100 de Ba, tandis que la formule $(C^{19}H^{13}O^{7})^{2}$. Ba exige 16.25 pour 100 de Ba.

Voici, d'autre part, ce que nous avons trouvé pour le *sel de chaux :*

0gr.216 desséchés à 110 degrés ont donné 0.039 de $SO^{4}Ca$ = 5.31 pour 100 de Ca. La formule $(C^{19}H^{12}O^{7})^{2}$. Ca exige 5.38 pour 100 de Ca.

Le *sel de plomb*, obtenu par double décomposition de la solution de sel d'ammonium et de la solution d'acétate neutre de plomb, est également un précipité jaune, amorphe :

0gr.4735 de substance desséchée à 120 degrés ont donné par combustion, etc., 0.1635 de $SO^{4}Pb$ = 23.58 pour 100 de Pb. La formule $(C^{19}H^{13}O^{7})^{2}$. Pb exige 22.67 pour 100 de Pb.

Le sel d'argent est un précipité jaune amorphe, se décomposant assez facilement, surtout à 120 degrés.

LEUCOTINE

De tous les éléments cristallisables de l'écorce de paracoto, la leucotine est celui qui se trouve en quantité prédominante. Il se dissout très-facilement dans l'acide acétique glacial où il tombe, pour ainsi dire, en déliquescence. Par conséquent, si l'on humecte d'acide acétique glacial le mélange cristallin extrait de la lessive-mère alcoolique de la paracotoïne, la leucotine se dissout et peut, sous forme de solution, être séparée par pression ou par décantation. On dissout dans une petite quantité d'alcool bouillant, étendu, le résidu de l'évaporation du dissolvant ; la leucotine se sépare, pendant le refroidissement, en prisme blancs, ténus.

Nous avions autrefois proposé pour la leucotine la formule $C^{21}H^{20}O^{6}$ que nous fondions sur le résultat des analyses I et II, mais en poursuivant l'étude de ce corps, nous avons constaté que sa composition répond à la formule $C^{34}H^{32}O^{10}$. Nous avons employé, pour les analyses, tantôt la substance desséchée dans l'exsiccateur, tantôt la substance fondue à 100 degrés, de préparation différente.

I.	0gr.3014 de substance	ont donné	0.7755	de CO^{2}	et 0.154	de $H^{2}O$.
II.	0gr.2995	—	—	0.7520	—	0.1485	—
III.	0gr.2837	—	—	0.7085	—	0.1480	—

	Exigé pour $C^{34}H^{32}O^{10}$.		Trouvé. I	II	III
C^{34}............	408	68.00	68.35	68.44	68.11
H^{32}............	32	5.33	5.52	5.51	5.79
O^{10}............	160	26.67	.....	.....	.....
	600	100.00			

La leucotine forme de petits prismes blancs légers, qui se dissolvent très-facilement dans l'alcool et dans l'éther, surtout à une chaleur modérée. La substance se dissout avec une facilité extraordinaire dans le chloroforme, l'acétone et l'acide acétique glacial. La leucotine fond dans l'eau bouillante; une partie s'y dissout; pendant le refroidissement un trouble laiteux apparaît dans la solution qui dépose ensuite, sous forme de petites aiguilles, la leucotine dissoute. La leucotine ne paraît pas plus soluble dans l'eau alcalinisée que dans l'eau pure.

A 97 degrés (sans correction) elle fond, et, pendant le refroidissement, elle se prend à l'état cristallin. Si l'on chauffe plus fort, elle brunit et dégage des vapeurs d'une odeur piquante. En solution alcoolique à 2 pour 100, elle n'agit pas sur la lumière polarisée. La leucotine a une réaction neutre; elle ne se combine pas avec les alcalis ou les autres bases; elle ne se combine pas non plus avec le plomb. Qu'elle soit ou non en solution alcoolique, elle ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

L'acide sulfurique concentré la dissout, en se colorant en jaune foncé. L'acide nitrique concentré la transforme en une résine vert-bleu et donne, en même temps, une solution vert-bleu, qui se trouble par addition d'eau. Le chauffage accélère cette dissolution et cette coloration.

La leucotine n'absorbe pas d'acétyle; elle ne contient pas de groupe hydroxyle. Par contre, elle se combine avec le brome, et il y a dégagement d'acide bromhydrique.

DIBROMOLEUCOTINE

Pour la préparer, on traite par le brome, à la température ordinaire, la sustance dissoute dans le chloroforme, jusqu'à ce que l'absorption du brome ne soit plus rapide. On chasse ensuite, par évaporation, le chloroforme et l'acide bromhydrique qui s'est formé, et l'on fait absorber ce résidu cristallin par l'alcool bouillant qui, en se refroidissant, dépose la dibromaleucotine en courts prismes blancs.

Cette combinaison est anhydre.

De la substance desséchée à 100 degrés :

0gr.2515 ont donné 0.490 de CO^2 et 0. 0.0875 de H^2O.

0gr.2105 — 0.105 de AgBr.

De là résulte la formule $C^{34}H^{30}Br^2O^{10}$, qui

	Exige :		On a trouvé :
C^{34}.............	408	53.83	53.13
H^{30}.............	30	3.95	3.86
Br^2.............	160	21.11	21.10
O^{10}.............	160	21.11	.....
	758	100.00	

La dibromoleucotine forme de petits prismes blancs, qui fondent à 187 degrés (sans correction) se dissolvent très-difficilement dans l'alcool chaud, presque pas dans l'alcool froid. Le chloroforme, l'éther, l'acétone et l'acide acétique glacial dissolvent la substance un peu mieux surtout à chaud. L'acide nitrique concentré ne la colore pas.

TÉTRABROMOLEUCOTINE

La substance qui vient d'être décrite a été traitée par un excès de brome, dans sa dissolution acétique, et cette solution a été chauffée longtemps à une douce température. La

substance se séparant rapidement de la solution à froid, a été cristallisée, à plusieurs reprises, dans l'alcool bouillant.

0gr.259 de cette substance, desséchés à 100 degrés, ont donné 0.2115 de AgBr, ce qui correspond à la formule $C^{34}H^{28}Br^{4}O^{10}$. qui, pour 100 parties,

	Exige:	On a trouvé:
Br^4...........	34.93	34.75

La tétrabromoleucotine fond à 157 degrés (sans correction). Elle possède, du reste, des propriétés analogues à celle de la combinaison précédente.

Manière dont la leucotine se comporte en présence de l'hydroxyle de potassium fondu. — Lorsqu'on chauffe 1 partie de leucotine avec 4 parties de potasse en bâton et avec un peu d eau dans une capsule d'argent, il se dégage aussitôt un peu d'hydrogène et il se forme une masse fondue jaune sombre. Si l'on interrompt l'expérience aussitôt que la masse fondue se dissout dans l'eau, elle contient alors, comme produit principal, de l'acide benzoïque. A côté de cet acide, il se trouve encore un peu d'acide protocatéchique et d'acide formique, ainsi que de la cotogénine et de l'aldéhyde protocatéchique.

Si l'on sature cette solution par l'acide chlorhydrique, puis qu'on l'agite avec de l'éther, et que, pour enlever l'acide benzoïque et l'acide protocatéchique, on traite cet éther par la solution de soude, il abandonne, en s'évaporant, un résidu semi-cristallin, qui, traité par l'alcool, peut être divisé en un corps difficilement soluble et en un corps facilement soluble dans ce liquide.

On purifie le corps difficilement soluble, que nous appellerons provisoirement *cotogénine*, en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant ou mieux dans l'acide acétique glacial bouillant.

0gr.2955 de ce corps dessséchés à 100 degrés ont donné 0.695 de CO^2 et 0.1475 de H^2O.

De ces nombres on peut déduire plusieurs formules pour la cotogénine; nous préférons la formule $C^{14}H^{14}O^5$ à toutes les autres, parce qu'elle permet de bien expliquer comment cette substance se transforme complétement en acide protocatéchique, quand on la fait fondre avec de l'hydroxyde de potassium. Cette formule

	Exige:		On a trouvé:
C^{14}............	168	64.12	64.17
H^{14}............	14	5.34	5.54
O^5.............	80	30.54	.....
	262	100.00	

La cotogénine fond à 210 degrés, puis elle se colore en brun et se décompose; à une température supérieure, il distille de la pyrocatéchine. L'alcool froid dissout la pyrocatéchine avec une extrême lenteur, l'alcool chaud la dissout un peu mieux. Ces solutions donnent, par addition de perchlorure de fer, une coloration verte intense.

La cotogénine est dissoute très-difficilement aussi par l'éther, plus facilement, au contraire, par l'acide acétique glacial, surtout à chaud. Si l'on ajoute du brome à cette dernière solution, ce corps est rapidement absorbé avec dégagement d'acide bromhydrique; mais on ne réussit pas à obtenir, par évaporation de la solution, la combinaison correspondante, sous la forme désirée, facile à apprécier. Le résidu que l'on obtient par évaporation de la solution forme, en effet, une résine vert foncé, qui n'a pas du tout fourni de cristaux.

La cotogénine se dissout facilement dans l'ammoniaque ou dans les alcalis libres; ces solutions se colorent rapidement en brun à l'air.

Quand on fond la substance avec de l'hydroxyde de potassium, elle se transforme, avec une vive effervescence due à un dégagement d'hydrogène, en acide protocatéchique.

Nous supposons que la cotogénine est un dérivé de la combinaison suivante, de l'aldéhyde protocatéchique.

Cette substance passe dans la solution alcoolique que l'on obtient en traitant par l'alcool froid le résidu éthéré y afférent. Ce qui reste est surtout de la cotogénine. On évapore à siccité la solution alcoolique, sous l'influence d'une chaleur modérée, puis on introduit le résidu dans un peu de chloroforme; il reste encore un très-petit résidu de cotogénine.

On abandonne ensuite à l'évaporation spontanée la solution dans le chloroforme; lorsqu'une certaine concentration est atteinte, le corps en question se sépare à l'état cristallin, tandis que des substances absolument amorphes, paraît-il, restent en solution. On recueille ce qui s'est séparé et on le lave avec une petite quantité de chloroforme.

Cette substance forme de petites aiguilles blanches, qui se dissolvent très-facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, se dissolvent bien dans l'eau, de même que dans l'ammoniaque ou dans la lessive de potasse. Ces deux dernières solutions se colorent rapidement en brun à l'air. Le perchlorure de fer produit, dans la solution alcoolique, une coloration vert sombre. Chauffée avec de l'hydrate de potasse, cette substance se transforme en acide protocatéchique. On a trouvé que le point de fusion de la substance était situé à 143° centigrades par refroidissement, la masse fondue s'est prise à l'état cristallin.

0gr.2183 de la substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.4895 de CO^2 et 0.094 de H^2O.

La formule la plus simple qui corresponde à ces nombres est $C^7H^6O^3$ qui

	Exige :		On a trouvé :
C^7	84	60.87	61.15
H^6	6	4.35	4.78
O^3	48	34.78	.....
	138	100.00	

La formule $C^7H^6O^3$ n'appartient jusqu'à présent, on le sait, qu'à l'aldéhyde protocatéchique. La substance présente, en réalité, des propriétés indiquant qu'elle est bien l'aldéhyde susdit.

Nous avons, il est vrai, observé le point de fusion à 7 degrés au-dessous de celui qui est indiqué pour l'aldéhyde protocatéchique; mais nous ne devons pas attacher d'importance à cette différence, parce que la substance avait été préparée au moyen d'une masse facilement fusible et que des traces de cette dernière adhéraient peut être encore au produit qui en avait été retiré.

Lorsqu'on opère, dans une cornue, la distillation de la leucotine avec l'hydrate de potasse, il distille une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Une partie de cette substance volatile reste cependant englobée par la masse potassique fondue et se sépare lorsqu'on essaie de dissoudre la masse fondue dans l'eau. Au bout d'un jour, on peut être assuré que la substance primitivement fluide s'est complètement prise à l'état cristallin. On la sépare ensuite de la solution potassique par filtration.

Lorsqu'on opère la fusion de la leucotine avec l'hydrate de potasse dans une capsule d'argent ouverte, la substance volatile en question se dégage plus ou moins, et la masse fondue retient encore un peu de la substance volatile ou n'en retient pas, selon la durée de la fusion et le soin avec lequel on a remué la masse susdite.

Quand on dissout la masse fondue dans l'eau, on peut, au bout d'un jour à peu près, séparer par filtration et obtenir la quantité encore présente du corps en question.

On obtient facilement la substance à l'état de pureté, par distillation.

Pour les analyses, nous nous sommes servis tantôt de la substance obtenue immédiatement par distillation (I), tantôt de substance qui avait été soumise encore à une cristallisation dans l'alcool (II). De la substance desséchée dans l'exsiccateur :

I. 0gr.2638 ont donné 0.6265 de CO^2 et 0.1700 de H^2O.
II. 0gr.2158 — 0.5080 — 0.1390 —

Les densités de vapeur (1) ont été prises, selon le procédé de V. Meyer, dans la vapeur de diphényle ; il a été trouvé pour I, 10.86; pour II, 11.56, en moyenne 11.16.

De ces nombres résulte la formule $C^{18}H^{24}O^{6}$, qui exige une densité de vapeur de 11.19 et une composition centésimale comme suit :

	Calculé.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{18}	216	64.28	64.76	64.20
H^{24}	24	7.14	7.16	7.16
O^{6}	96	28.58	.....	.....
	336	100.00		

Nous désignons cette substance par le nom *d'hydroquinone.*

L'hydroquinone forme des prismes blancs qui fondent entre 48 et 49 degrés (sans correction). Entre 90 et 100 degrés, elle s'évapore déjà en quantité notable ; cependant, elle ne bout qu'à 243 degrés et elle distille alors sans modification. Elle se dissout facilement dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et l'alcool, peu dans l'eau bouillante, et elle cristallise en petites aiguilles, pendant le refroidissement de cette dernière solution. Elle est presque insoluble dans la lessive de potasse, et comme on peut déjà le prévoir par sa préparation, elle n'entre pas en combinaison avec le potassium.

Elle ne se colore pas par le perchlorure de fer; par contre, elle se colore peu à peu en bleu avec la solution d'acide chromique.

Chauffée avec l'acide nitrique concentré, elle se transforme rapidement en *dinitrocotone.*

Ce dernier cristallise en feuillets qui sont bruns à la lumière transmise, qui ont un éclat métallique et une couleur de cuivre à la lumière réfléchie, et qui se dissolvent avec une couleur bleu royal dans l'eau, dans l'alcool, dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'acide nitrique. Cependant la solution aqueuse se décolore au bout de quelques heures et devient brune.

Lorsqu'on chauffe le dinitrocotone à 100 degrés, il commence par perdre beaucoup de son poids. Dès que le poids est devenu à peu près constant, le résidu se dissout, avec une couleur pourpre, dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on chauffe à une température plus élevée, il y a explosion ; en même temps, on remarque des vapeurs violettes. Le résidu que l'on obtient après l'explosion se dissout également avec une couleur pourpre dans l'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse bleu royal de dinitrocoton se décolore rapidement quand on y ajoute de la limaille d'étain et de l'acide chlorhydrique.

Je me suis servi, pour l'analyse, de la substance desséchée dans l'exsiccateur.

0gr.204 de substance ont donné 0.3795 de CO^2 et 0.0955 de H^2O.

	Calculé pour $C^{18}H^{20}(NO^2)^2O^6$.		Trouvé.
C^{18}	216	50.94	50.73
H^{20}	20	4.71	5.21
N^{1}	28	6.60	.....
O^{10}	160	37.75	.....
	424	100.00	

La formule $C^{18}H^{22}(NO^2)^2O^6$ concorde mieux, il est vrai, avec le résultat de l'analyse ; mais, comme il se dégage des vapeurs violettes, bien qu'en petite quantité, pendant la préparation, on a en même temps dans le nitroproduit un hydrocotone oxydé, une quinone.

(1) Les densités de vapeur consignées dans ce Mémoire ont été déterminées généralement par M. J.-A. Tod.

La décomposition de la leucotine par l'hydrate de potasse en fusion se produirait donc suivant l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{34}H^{32}O^{10}}_{\text{Leucotine.}} + 5H^2O = \underbrace{C^{18}H^{24}O^6}_{\text{Hydrocotone.}} + \underbrace{C^{14}H^{14}O^5}_{\text{Cotogénine.}} + 2CH^2O^2.$$

Le dégagement d'hydrogène qui a lieu pendant cette décomposition est excessivement faible et serait déterminé par la décomposition ultérieure de la cotogénine. La formation d'acide benzoïque qui apparaît en quantités considérables pendant cette décomposition est expliquée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{34}H^{32}.O^{10}}_{\text{Leucotine.}} + 4H^2O = \underbrace{C^{18}H^{24}O^6}_{\text{Hydrocotone.}} + 2C^7H^6O^2 + 2CH^2O^2.$$

OXYLEUCOTINE

L'oxyleucotine suit tout particulièrement la paracotoïne; lorsqu'on prépare celle-ci à l'état pur, par cristallisation dans l'alcool. Comme cependant la paracotoïne cristallise beaucoup plus rapidement que l'oxyleucotine, il ne nous a pas été difficile d'éliminer du mélange en question la plus grande partie au moins de la paracotoïne.

Pour éliminer le reste de la paracotoïne, on fait bien de traiter le mélange à chaud par la lessive de potasse ou de soude étendue ; la paracotoïne passe alors en solution ou est décomposée, tandis que l'oxyleucotine reste non dissoute. Ce résidu est dissous dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique glacial bouillant ; de l'oxyleucotine pure cristallise pendant le refroidissement.

L'oxyleucotine forme de grands prismes blancs, lourds, qui fondent à 133°.½ (sans correction), qui ne se dissolvent pas dans la lessive de potasse ou de soude, ni dans l'ammoniaque.

L'acide acétique glacial ou l'alcool bouillant absorbe très-facilement la substance et la dépose en jolis prismes pendant le refroidissement. Le chloroforme, l'éther et la benzine dissolvent l'oxyleucotine assez difficilement à la température ordinaire, très-bien au contraire quand on chauffe.

L'acide nitrique concentré se colore en vert-bleu quand on le chauffe avec l'oxyleucotine, et forme une résine colorée de la même façon.

L'acide sulfurique concentré dissout, au contraire, l'oxyleucotine, en prenant une couleur jaune foncé.

A la température ordinaire, l'oxyleucotine se dissout faiblement dans l'acide chlorhydrique concentré ; à chaud, un peu plus facilement. Quand on la chauffe avec cet acide en tubes fermés pendant quelques heures à 140 degrés, il se forme de l'acide protocatéchique et une substance qui donne aux tissus de lin une coloration intense et durable.

L'oxyleucotine cristallise sans eau de cristallisation. Chauffée au-delà de son point de fusion, elle finit par se colorer en brun et se décomposer.

Ses solutions n'exercent pas d'influence sur la lumière polarisée, et ne sont pas colorées par le perchlorure de fer.

Les propriétés de l'oxyleucotine indiquent qu'elle est proche parente de la leucotine.

Ce sont ces relations, reconnues déjà précédemment par nous, que nous avons exprimées par la désignation d'*oxyleucotine*, bien que la formule précédente, basée sur une seule analyse, désignée par I, ne fût pas correcte.

La suite du travail a révélé, en effet, que la composition de l'oxyleucotine répond à la formule $C^{34}C^{32}O^{12}$. En effet, la substance étant desséchée à 100 degrés :

I.	0gr.3341	ont donné	0.796	de CO^2	et 0.157	de H^2O.
II.	0gr.294	—	0.6965	—	0.135	—
III.	0gr.334	—	0.7935	—	0.151	—
IV.	0gr.262	—	0.6205	—	0.1185	—
V.	0gr.257	—	0.6105	—	0.1135	—
VI.	0gr.273	—	0.6465	—	0.1200	—

	Exigé pour $C^{34}H^{32}O^{12}$		Trouvé. I	II	III	IV	V	VI
C^{34}	408	64.55	64.97	64.61	64.79	64.59	64.78	64.58
H^{32}	32	5.06	5.22	5.10	5.02	5.02	4.91	4.88
O^{12}	192	30.39	.....	.....	.....	.....	.....	.....
	632	100.00						

DIBROMEOXYLEUCOTINE

L'oxyleucotine, dissoute soit dans le chloroforme, soit dans l'acide acétique glacial, a été traitée par le brome à la température ordinaire, jusqu'à ce que l'absorption de ce corps n'eût plus lieu immédiatement. La substance obtenue par évaporation spontanée de la solution a été ensuite purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant.

L'analyse de la substance desséchée à 100 degrés a fourni les résultats suivants :

I. 0gr.2582 ont donné 0.484 de CO^2 et 0.093 de H^2O.
0gr.2540 — 0.1245 de AgBr.
II. 0gr.3360 — 0.1637 —

	Exigé pour $C^{34}H^{30}Br^2O^{12}$.		Trouvé. I	II
C^{34}	408	51.64	51.15	.....
H^{30}	30	3.79	4.05	.....
Br^2	160	20.25	20.85	20.72
O^{12}	192	24.32	.....	.....
	790	100.00		

La dibromoxyleucotine forme des prismes blancs, courts, limités par des dômes, et fondant entre 190 et 192 degrés (sans correction). Elle se dissout avec une extrême difficulté dans l'alcool bouillant, où elle cristallise de nouveau immédiatement pendant le refroidissement ; elle se dissout un peu mieux dans l'acide acétique glacial bouillant qui, en se refroidissant, l'abandonne sous forme de cristaux bien développés. Elle se dissout très-difficilement dans l'alcool et dans l'éther. Chauffée avec de l'acide nitrique concentré, elle ne donne pas de réaction chromatique.

TÉTRABROMEOXYLEUCOTINE.

Quand on additionne d'un excès de brome la solution chauffée de la dibromeoxyleucotine dans l'acide acétique glacial ou dans le chloroforme, la substance en question se transforme en la combinaison tétrabromée. On obtient également cette dernière lorsqu'on traite immédiatement par un excès de brome la leucotine dans une de ses combinaisons chaudes.

La substance obtenue au moyen de ces dissolutions par évaporation du dissolvant a été purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La substance ayant été desséchée à 100 degrés, voici ce que l'on a obtenu à l'analyse:

I. 0gr.2289 ont donné 0.366 de CO^2 et 0.070 de H^2O.
0gr.2592 — 0.204 de AgBr.
II. 0gr.2383 — 0.1875 —
III. 0gr.2565 — 0.202 —

	Exigé pour $C^{34}H^{28}Br^4O^{12}$.		Trouvé. I	II	III
C^{34}	408	43.03	43.60	.....	.....
H^{28}	28	2.97	3.39	.....	.....
Br^4	320	33.73	33.49	33.48	33.51
O^{12}	192	20.27	.....	.....	.....
	948	100.00			

La tétrabromeoxyleucotine fond déjà à 159 degrés (sans correction); mais, pour le reste, elle ressemble tout à fait à la combinaison précédente.

MANIÈRE DONT L'OXYLEUCOTINE SE COMPORTE EN PRÉSENCE DE L'HYDRATE DE POTASSE

L'hydrate de potasse, en solution aqueuse, n'agit pas sur l'oxyleucotine, même à l'ébullition. Mais lorsque cette substance est fondue avec 4-5 fois son poids d'hydrate de potasse, il se forme de l'hydrocotone qui distille en grande partie; il se forme aussi un peu d'hydrogène et les corps suivants qui, avec un résidu d'hydrocotone, sont contenus dans la masse fondue; ce sont: la cotogénine, l'aldéhyde protocatéchique, l'acide protocatéchique, l'acide benzoïque, l'acide formique. Lorsqu'on sature d'acide sulfurique la masse fondue dissoute dans l'eau, il se dégage de l'acide carbonique qui dérivait également en partie de l'oxyleucotine. Parmi les acides, c'est l'acide protocatéchique qui prédomine.

La décomposition de l'oxyleucotine aurait donc lieu de la manière suivante:

$$\underbrace{C^{34}H^{32}O^{12}}_{\text{Oxyleucotine.}} + 4H^2O = \underbrace{C^{18}H^{24}O^6}_{\text{Hydrocotone.}} + \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^7H^6O^4}_{\text{Acide protocatéchique.}} + \underbrace{2CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}}$$

$$\underbrace{C^{34}H^{32}O^{12}}_{\text{Oxyleucotine.}} + 3H^2O = \underbrace{C^{15}H^{24}O^6}_{\text{Hydrocotone.}} + \underbrace{C^{14}H^{14}O^5}_{\text{Cotogénine.}} + 2CO^2$$

DIBENZOYLEHYDROCOTONE

Cette substance est contenue dans la leucotine brute, c'est-à-dire dans la troisième fraction du mélange cristallin susnommé. Cette substance brute se compose essentiellement de leucotine et de dibenzoylehydrocotone. La meilleure manière de séparer ce dernier consiste à le traiter par un peu d'acide acétique glacial, dans lequel la leucotine se dissout très-facilement; la dibenzoylehydrocotone, au contraire, avec beaucoup plus de difficulté. Quand on a enlevé de cette manière la plus grande partie de la leucotine, il est bon de faire cristalliser plusieurs fois dans l'acide acétique glacial; on obtient ainsi du dibenzoylehydrocotone pur. Le seul moyen d'apprécier la pureté de cette substance est de la transformer en la dibromo-combinaison.

La composition du dibenzoylehydrocotone pur est représentée par la formule $C^{32}H^{32}O^8$. Il est exempt d'eau de cristallisation.

La substance ayant été desséchée à 100 degrés.

0gr.2772 ont donné 0.7025 de CO^2 et 0.142 de H^2O.

	Calculé pour $C^{32}H^{32}O^8$.		Trouvé.
C^{32}............	384	70.58	70.64
H^{32}............	32	5.88	5.82
O^8............	128	23.54	.....
	544	100.00	

Le dibenzoylehydrocotone forme des prismes blancs, souvent recourbés, fondant à 113 degrés (sans correction). Cette masse fondue se solidifie, par le refroidissement, en rayons cristallins. A une température plus élevée, le dibenzoylehydrocotone distille presque sans changement.

Il se dissout très-facilement dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement. Il se dissout bien dans l'éther et dans l'acétone, très-facilement dans le chloroforme, presque pas dans le mélange de pétrole et d'éther. L'acide acétique glacial le dissout à la température ordinaire, et facilement lorsqu'on chauffe.

Le dibenzoylehydrocotone est dissous par l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune sombre; il est dissous peu à peu par l'acide chlorhydrique concentré avec une couleur jaune, surtout à chaud. L'acide nitrique concentré le transforme rapidement, à

chaud, en une vasine vert-bleu et donne, avec lui, une solution de même couleur, qui se trouble par addition d'eau.

Il est peu soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare complétement pendant le refroidissement. Il ne se dissout apparemment pas mieux dans la lessive de potasse chaude, de laquelle il se sépare également par le refroidissement. L'ammoniaque n'exerce aucune influence sur ces combinaisons.

La solution alcoolique de la substance ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. Lorsqu'on fond le dibenzoylehydrocotone dans la capsule d'argent avec de l'hydrate de potasse, une partie considérable se volatilise; le reste est décomposé. Il se forme de l'acide benzoïque et de l'hydrocotone; ce dernier se volatilise généralement.

Cependant, si l'on exécute l'expérience en question dans la cornue, la décomposition de la substance en hydrocotone et en acide benzoïque s'effectue assez bien. Nous avons obtenu, par exemple, dans une expérience 49.5 pour 100 d'hydrocotone :

9gr.255 de cette dernière ont donné 0.600 de CO^2 et 0.163 de H^2O.

	Calculé pour $C^{18}H^{24}O^6$.	Trouvé.
C.............	64.28	64.17
H.............	7.14	7.16
O.............	28.58	.....
	100.00	

La décomposition du dibenzoylehydrocotone par l'hydrate de potasse s'effectue donc conformément à l'équation :

$$C^{32}H^{32}O^8 + 2H^2O = C^{18}H^{24}O^6 + 2C^7H^6O^2$$

Accessoirement s'accomplit une autre réaction, qui repose apparemment sur une transformation moléculaire et qui a pour conséquence la formation de l'acide protocatéchique :

$$C^{32}H^{32}O^8 + 3H^2O = C^{18}H^{24}O^6 + \underbrace{C^{14}H^{14}O^8}_{\text{Cotogénine.}}$$

On ne parvient cependant pas à obtenir la cotogénine, apparemment parce que les petites quantités de cette matière qui pouvaient se former pendant cette réaction ont été immédiatement transformées de nouveau en acide protocatéchique. Cette réaction secondaire est si insignifiante que, même en employant 2 grammes de dibenzoylehydrocotone, nous n'avons pu obtenir que quelques cristaux d'acide protocatéchique.

Lorsque le dibenzoylehydrocotone est chauffé pendant plusieurs heures à 14 degrés, avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme également de l'acide benzoïque. L'autre produit de décomposition n'a cependant pas pu être isolé.

De plus, 2 grammes de dibenzoylehydrocotone ont été chauffés, pendant six heures, dans un tube scellé, avec de l'anhydride acétique à 170 degrés, mais nous n'avons pas pu observer le moindre changement. On en pourrait conclure que cet éther ne contient pas d'hydroxyde libre. Mais cette conclusion est prématurée, parce que l'hydrocotone a, jusqu'à ce jour, refusé obstinément de recevoir le groupe acétyle.

(*La fin à la prochaine livraison.*)

SUR LA PRODUCTION ET LA REPRODUCTION DU SON PAR LA LUMIÈRE

Communication lue devant l'Association Américaine pour l'Avancement des Sciences, à Boston, le 27 Août 1880,

Par le docteur GRAHAM BELL (1).

En venant vous signaler quelques découvertes que j'ai faites avec M. Sumner Tainter et qui ont eu pour résultat la construction d'un appareil pour la production et la reproduction du son au moyen de la lumière, il est nécessaire de vous signaler les principes connus qui ont servi de point de départ à nos expériences.

Je décrirai d'abord cette substance remarquable, le *sélénium*, et les manipulations pratiquées par les expérimentateurs précédents; mais le résultat final de nos recherches a élargi la classe des substances sensibles aux vibrations lumineuses, au point de nous convaincre que cette sensibilité est effectivement une propriété générale de toute matière.

Nous avons reconnu cette propriété dans l'or, l'argent, le platine, le fer, l'acier, le bronze, le cuivre, le zinc, le plomb, l'antimoine, le maillechort, le métal Jenkin, le métal Babbitt, l'ivoire, le celluloïde, la gutta-percha, le caoutchouc mou vulcanisé, le papier, le parchemin, le bois, le mica et le verre argenté; les seules substances qui ne nous aient pas donné de résultats sont le carbone et le verre mince à microscope (2).

Nous avons constaté que, lorsqu'un rayon de lumière vibratoire tombe sur ces substances, *elles émettent des sons,* dont la tonalité dépend de la fréquence des vibrations lumineuses. Nous avons trouvé aussi que la forme ou le caractère des vibrations de la lumière produites sur le sélénium et probablement sur toute autre substance, correspondent à la qualité du son et qu'on peut ainsi obtenir toutes les variétés du langage articulé. On peut de cette façon, et sans un fil conducteur comme dans le téléphone électrique, parler d'une station à une autre, partout d'où l'on peut projeter un rayon de lumière. Nous n'avons pas eu l'occasion de déterminer la limite jusqu'à laquelle peut se produire cet effet photophonique, mais nous avons pu communiquer par la parole entre deux points distants de 213 mètres; il n'y a pas de raison pour douter qu'on obtienne ces résultats à une distance quelconque si l'on peut projeter un rayon lumineux d'un observatoire à un autre. Le secret nécessaire de nos expériences est la seule cause qui nous ait empêché de déterminer la distance extrême à laquelle peut s'appliquer cette nouvelle méthode de communication vocale.

Maintenant, je vais parler du sélénium.

Sélénium. — En l'année 1817, Berzelius et Gottlieb Gahn s'occupaient d'examiner une méthode pour préparer l'acide sulfurique employée à Gripsholm. Pendant le cours de cet examen, ils observèrent dans l'acide un sédiment en partie rougeâtre et en partie brun clair, qui donna, sous l'action du chalumeau, une odeur particulière comme celle qui a été attribuée par Kloproth au tellurium.

Comme le tellurium est une substance excessivement rare, Berzelius essaya de le produire de ce dépôt, mais il ne put réussir, après de nombreuses expériences, à obtenir d'autres indications de sa présence. Il y trouva d'amples indices de soufre mêlé avec le mercure, le cuivre, l'étain, le zinc, le fer, l'arsenic et le plomb, mais ne découvrit aucune trace de tellurium.

Berzelius n'était pas d'un caractère à se laisser décourager par un semblable résultat.

(1) Nous extrayons de cette communication la partie qui concerne le sélénium et son mode de préparation pour l'appliquer à la construction du photophone.

(2) Des expériences récentes ont montré que ces corps ne font pas exception.

Dans la science, l'insuccès fait aussi bien que le succès reculer les bornes de nos connaissances, et Berzelius pensa que si l'odeur caractéristique observée ne provenait pas du tellurium, elle pourrait bien indiquer la présence de quelque substance encore inconnue aux chimistes. Excité par cet espoir, il se remit à l'œuvre avec une nouvelle ardeur.

Il réunit une grande quantité de la matière en question et la soumit en masse à divers procédés chimiques. Il réussit à en séparer successivement le soufre, le mercure, le cuivre, l'étain et autres substances connues dont les essais avaient indiqué la présence; et, après leur élimination, il resta un résidu qui prouva, après examen, que ses recherches aboutissaient réellement à la découverte d'une *nouvelle substance élémentaire.*

Les propriétés chimiques de ce nouvel élément ressemblaient si bien à celles du tellurium que Berzelius lui donna le nom de *sélénium,* du mot grec σελήνη, la lune (le tellurium, ainsi qu'on le sait, étant dérivé de *tellus,* la terre). Quoique le tellurium et le sélénium se ressemblent sous beaucoup de rapports, ils diffèrent entre eux par leurs propriétés électriques; le tellurium, en effet, est un bon conducteur de l'électricité, et le sélénium ne l'est nullement, ainsi que le montra Berzelius.

Knox (1) découvrit, en 1837, que le sélénium devient conducteur lorsqu'il est fondu; et Hittorff (2), en 1851, qu'il l'est aux températures ordinaires, lorsqu'il se trouve sous une de ses formes allotropiques.

Lorsque le sélénium est rapidement refroidi après fusion, il n'est pas conducteur. Dans cet état, *l'état vitreux,* il a l'apparence d'un corps brun noirâtre, presque noir à la lumière réfléchie et montre une surface excessivement brillante. En lames minces, il est transparent et donne à la lumière transmise une magnifique couleur rouge de rubis.

Lorsque le sélénium est refroidi après fusion avec une *extrême lenteur,* il offre un aspect complètement différent; il est d'une couleur indécise de plomb, ressemble à un métal, et présente intérieurement une structure granulée ou cristalline. Sous cette forme, il est parfaitement opaque, même en pellicules minces. Cette variété de sélénium est depuis longtemps connue sous le nom de sélénium *granuleux ou cristallin,* ou *sélénium métallique,* d'après Regnault. C'est ce genre de sélénium qui a été trouvé, par Hittorff, conducteur de l'électricité à la température ordinaire. Il constata aussi que sa résistance au passage d'un courant électrique subissait une décroissance continue, lorsqu'on le chauffait jusqu'à la fusion, et que cette résistance s'accroissait brusquement au passage de l'état solide à l'état liquide (3).

On avait déjà découvert que le sélénium exposé aux rayons du soleil (4) passe de l'une de ses formes allotropiques à l'autre; et cette observation est importante au point de vue des découvertes récentes.

Bien que le sélénium soit déjà connu depuis soixante ans, il n'a encore été utilisé à aucun titre dans les arts, et reste à l'état de simple curiosité chimique. On le prépare ordinairement en crayons cylindriques, quelquefois à l'état métallique, mais le plus souvent sous la forme vitreuse dans laquelle il n'est pas conducteur.

M. Willoughby Smith pensa que le sélénium, en raison de sa grande résistance, pourrait lui servir utilement à l'extrémité terrestre d'un câble sous-marin, pour son système d'épreuves et de signaux pendant l'opération de la submersion. Ses expériences lui montrèrent qu'en effet cette résistance répondait complètement à son attente; quelques crayons de sélénium accusaient une résistance qui allait jusqu'à 1,400 *megohms* et équivalait à celle que fournirait un fil télégraphique assez long pour unir la terre au soleil. Mais on constata que cette résistance était extrêmement variable, et, après avoir cherché attentivement la cause de cette variation, on reconnut que *le sélénium avait moins de résistance exposé à la lumière que dans l'obscurité.*

---

(1) *Trans. Roy. Irish. Acad.* 1839, t. XIX, p. 147; aussi *Phil. Magaz.* t. III, xvi, 185.

(2) *Poggendorff's Annalen,* t. LXXXIV, p. 214; aussi *Phil. Magaz.,* t. IV, iii. p. 546.

(3) Voir Draper et Moss, dans les *Proc. Roy. Irish. Acad.,* nov. 1873, t. II, p. 529.

(4) Gmelin, *Manuel de chimie,* 1849, ii, p. 235. Consulter aussi Hittorff, dans le *Phil. Magaz.,* 1842 t. IV, iii, p. 547.

Cette observation fut faite pour la première fois, par M. May (1) — (coadjuteur de M. Willoughby Smith, au poste de Valentia); — elle fut bientôt vérifiée par une série d'expériences soigneusement exécutées et dont M. Willoughby Smith communiqua les résultats (2) à la Société des Ingénieurs télégraphistes, le 17 février 1873. On inséra des fils de platine aux deux extrémités d'un crayon de sélénium cristallin, qui fut ensuite enfermé hermétiquement dans un tube en verre dont les extrémités laissaient passer les fils de platine afin de pouvoir les unir. L'un de ces crayons fut placé dans une boîte dont le couvercle cachait la lumière au sélénium et l'on mesura la résistance qu'offrait la substance.

En ouvrant le couvercle de la boîte, la résistance diminuait instantanément. Lorsqu'on interceptait avec la main la lumière d'un bec de gaz ordinaire (placé à une distance de plusieurs pieds du crayon), et qu'on l'empêchait d'éclairer le sélénium, sa résistance était de nouveau augmentée, et lorsqu'on faisait passer la lumière à travers du sel gemme, et des verres de diverses couleurs, on voyait que la résistance variait suivant la quantité de lumière transmise. Afin de s'assurer que la température ne joue aucun rôle dans ce phénomène, le sélénium fut placé dans un vase plein d'eau, de façon que les rayons lumineux ne l'atteignissent qu'après avoir traversé une épaisseur considérable de liquide; mais on obtint les mêmes effets que précédemment. Lorsqu'on tenait la forte lumière d'un ruban mince de magnésium en combustion à neuf pouces environ au-dessus de l'eau, la résistance du sélénium diminuait immédiatement de plus des deux tiers, et revenait à son état normal lorsqu'on enlevait la lumière.

L'annonce de ces résultats excita naturellement un vif intérêt dans le monde savant, et les colonnes du journal *Nature* publièrent des lettres de Harry Napier, Draper, et du lieut. M.-L. Sale qui demandaient des renseignements sur les détails de l'expérience, auxquelles Willoughby Smith répondit dans le numéro suivant.

Sale et Draper furent bientôt à même de confirmer les constatations qui avaient été faites par Willoughby Smith.

Sale (3) présenta ses recherches à la Royal Society, le 8 mai 1873, et au mois de novembre suivant, Draper communiqua les résultats de ses études à la Royal Irish Academy dans un Mémoire fait en collaboration avec Richard J. Moss (4).

Draper et Moss donnèrent dans leur mémoire un admirable résumé de tout ce qu'on savait à cette époque sur le sélénium. Ils confirmèrent l'observation faite par Hittorff que la résistance minimum du sélénium granuleux était environ à 210° centigrades et qu'à 217° centigrades (point de fusion), cette résistance s'accroissait subitement. Ils portèrent la température plus haut que ne l'avait fait Hittorff, et trouvèrent que la résistance du sélénium diminuait encore, et atteignait un second minimum à 250° centigrades.

Pendant le cours de leurs expériences, ils produisirent une variété de sélénium granuleux dont l'aspect ne différait pas de celui des autres échantillons, mais dont les propriétés électriques n'étaient plus les mêmes. Sous cette forme, la résistance augmentait au lieu de diminuer lorsqu'on élevait la température.

Ils employèrent aussi des lames minces de sélénium au lieu de crayons cylindriques dont on se servait et obtinrent une sensibilité plus grande.

Sale soumit le sélénium à l'action du spectre solaire et observa que l'effet maximum se produisait juste ou à côté du bord extrême de la raie rouge du spectre, à un point qui

---

(1) Voir une leçon de Siemens dans les *Proc. Roy. Inst.* de la Grande-Bretagne, vol. VIII, p. 68.

(2) *Journal of Soc. of teleg. Engin.*, t. II, p. 31, 1873; *Nature*, t. VII, p. 303; *Teleg. Journal*, t. III, 1875 t. V, p. 301.

(3) *Nature*, t. VII, p. 340, 6 mars 1873; *Nature*, t. VII p. 361, 13 mars 1873; *Proc. Roy. Soc.*, t. XXI. p. 283 ; aussi *Poggendorff's Annalen*, cl. 333; *Phil. Magaz.*, t. IX, XLVII, p. 216; *Nature*, t. VIII, p. 134.

(4) *Proc. Roy Irish. Acad.*, t. II, 10 nov., 1873, t. I, p, 529 ; — Voir aussi une communication de Richard J. Moss à *la Nature*, 12 août 1875, t. XII. p. 291, qui répond à une lettre de J.-H.-E. Gordon, sur la *manière d'être anormale du sélénium*, publiée dans le même journal; le 8 juillet 1875, voir ce journal, vol. XII, p. 187.

coïncidait à peu près avec le maximum des rayons calorifiques, ce qui mettait en doute si l'effet était dû à la lumière ou à la chaleur radiante.

Dans l'hiver de 1873-74, le comte de Rosse (1) voulant élucider la question, compara les effets du sélénium avec les indications de la pile thermo-électrique. Il soumit le sélénium à l'action des radiations obscures de corps chauffés, et n'obtint aucun résultat; mais une pile thermo-électrique dans des conditions semblables indiqua énergiquement la présence d'un courant.

Il intercepta les rayons calorifiques de basse réfrangibilité de corps lumineux en interposant une cuve en verre d'alun entre le sélénium et la source de lumière, mais il ne changea pas matériellement le résultat, tandis qu'en employant la pile thermo-électrique il anéantit en majeure partie l'effet calorifique.

Plus tard, le professeur W.-S. Adams, du *King's College*, reprit la question et sembla prouver d'une manière concluante, par ses expériences, que l'action était due principalement, sinon entièrement, à ces raies du spectre qui étaient lumineuses, et que les rayons rouge ou ultra violet avaient peu ou pas d'action.

Cette conclusion fut confirmée par l'effet marqué que produisait la lumière de la lune et l'insensibilité apparente du sélénium aux rayons qui avaient traversé de l'iode dissous dans du bisulfure de carbone. M. Adams reconnut que l'effet maximum était produit par les rayons jaune-verdâtre, et montra que *l'intensité de l'action dépendait du pouvoir éclairant de la lumière; cette action étant en raison directe de la racine carrée de ce pouvoir éclairant.*

Le professeur Adams et M. R.-E. Day (2) continuèrent ces recherches et trouvèrent, entre autres résultats intéressants et féconds, que la lumière produit dans le sélénium une force électro-motrice sans le secours d'une pile.

La variété de sélénium la plus sensible que l'on connaisse a été produite en Allemagne par le docteur Werner Siemens. Il l'a préparée en chauffant le sélénium d'une manière continue pendant quelques heures à une température de 210° centigrades et en le laissant ensuite refroidir le plus lentement possible.

Le docteur C.-W. Siemens (3), dans une communication faite devant la Royal Institution de la Grande-Bretagne, le 18 février 1876, constata que le sélénium modifié par son frère, était si sensible à la lumière que sa conductibilité *était quinze fois plus grande à la lumière solaire que dans l'obscurité.*

Dans les expériences de Werner Siemens (4) on imagina des dispositions spéciales pour diminuer la résistance du sélénium.

Dans ce but on roula en double spirale plate deux fils fins de platine et on les posa, pour les isoler de tout contact, sur une plaque de mica. On plaça ensuite une goutte de sélénium fondu sur les fils de platine et on recouvrit ce sélénium d'une seconde feuille de mica qui le comprimait de manière à le forcer à s'élargir et à remplir les espaces compris entre les fils de platine. Chaque élément avait environ la grandeur d'un *dime* d'argent (monnaie de 0 fr. 50). On plaça ensuite ces éléments dans un bain de paraffine et on les fit recuire.

Siemens imagina d'autres dispositions d'appareils pour réduire la résistance du sélénium; dans l'instrument connu sous le nom de *grillage Siemens*, les deux fils, au lieu d'être contournés en hélice, étaient arrangés en zig-zag, et formaient une espèce de gril.

Cet appareil était traité de la même façon que l'appareil à spirale. Une autre forme d'élément consistait en fils de platine arrangés en treillis sur une plaque de mica perforée, les fils étant enlacés entre eux et avec la plaque de mica de manière que le contact métallique n'eût lieu qu'avec les fils alternatifs. Siemens trouva aussi qu'on pouvait employer le fer et le cuivre au lieu de platine.

---

(1) *Phil. Magaz.*, t. IV, mars 1874, t. XLVII, p. 161.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 15 juin 1876, t. I, p. 354.

(2) *Proc. Roy. Inst.*, *G. Britain*, 18 février 1876. — *Nature*, t. XIII, p. 407.

(3) *Monatsbericht der Kon. preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, pour 1875, p. 280.

Sans m'appesantir davantage sur les recherches des autres, je puis dire que toutes les observations concernant l'effet de la lumière sur la conductibilité du sélénium ont été faites au moyen du galvanomètre, et qu'il me parut qu'on pouvait lui substituer le téléphone, en raison de son extrême sensibilité aux influences électriques. A ce propos, cependant, je dois dire que les expériences ne purent être faites de la façon ordinaire, pour les raisons suivantes : la loi qui règle l'audition des sons dans le téléphone est précisément analogue à la loi d'induction électrique ; aucun effet ne se produit pendant le passage d'un courant fort et continu; c'est seulement lorsque le changement s'opère de l'état fort à l'état faible, ou *vice versa*, que se produit quelque effet auditif ; et l'intensité de cet effet est exactement proportionnelle à l'intensité de *variation* dans le courant.

Il était donc évident que le téléphone ne pourrait répondre qu'à l'effet produit dans le sélénium au moment du passage de la lumière à l'obscurité, et *vice versa*, et qu'il fallait interrompre la lumière avec une grande rapidité de façon à produire dans la conductibilité du sélénium une succession de changements, correspondant en fréquence avec les vibrations musicales perceptibles par le sens de l'ouïe. J'ai, en effet, souvent remarqué que des courants électriques, faibles au point de produire à peine quelques effets auditifs du téléphone, lorsque le circuit était simplement ouvert et fermé, donnaient des sons musicaux très-perceptibles quand le circuit était brusquement interrompu, et que l'effet était d'autant plus sensible que le son était plus aigu. Cette circonstance me frappa vivement et me donna l'idée de produire ainsi du son par l'action de la lumière.

Je proposai de faire passer un rayon lumineux à travers l'un des orifices pratiqués dans un écran perforé, consistant en un disque circulaire ou roue percé de trous près de sa circonférence. En faisant tourner rapidement le disque, un rayon intermittent de lumière tomberait sur le sélénium et le téléphone produirait un son musical dont la hauteur dépendrait de la rapidité de rotation imprimée au disque.

En y réfléchissant, il me parut que tous les effets perceptibles à l'ouïe qu'on obtenait des variations électriques pourraient aussi être produits par des variations de lumière agissant sur le sélénium. Je pensai que l'effet pouvait non-seulement se produire à l'extrême distance à laquelle le sélénium reçoit normalement l'action d'un rayon lumineux, mais encore à une distance indéfiniment augmentée par l'emploi d'un rayon parallèle de lumière, de sorte qu'il serait possible d'obtenir des communications téléphoniques d'un endroit à un autre sans qu'il fût nécessaire d'établir un fil conducteur entre l'appareil transmetteur et l'appareil receveur.

Pour mettre cette idée en pratique, il fallait nécessairement imaginer un appareil activé par la voix d'un parlant, par lequel on pût produire dans un rayon parallèle de lumière des variations correspondant à celles que la voix produirait dans l'air.

Je me proposai de faire passer la lumière à travers une lame percée d'un nombre infini de trous.

On devait employer deux lames semblablement perforées ; l'une serait fixe et l'autre serait attachée au centre d'un diaphragme mis en mouvement par la voix, de façon que la vibration du diaphragme imprimât à là la lame mobile un mouvement de va-et-vient sur la surface de la lame fixe, élargissant ainsi et rapetissant alternativement les orifices libres pour le passage de la lumière. De cette manière la voix d'un individu parlant pourrait régler la quantité de lumière qui traverserait les plaques perforées, faisant varier l'intensité du rayon lumineux, sans lui fermer complètement le passage. Cet appareil était destiné à être mis dans le trajet d'un rayon parallèle de lumière, et le rayon ondulatoire émergeant de l'appareil devait être reçu à une certaine distance sur une lentille ou tout autre objet capable de le condenser sur un morceau sensible de sélénium, formant un circuit avec un téléphone et une pile électrique,

Les variations produites dans la lumière par la voix du parlant causeraient des variations correspondantes dans la résistance électrique du sélénium placé à distance, et le téléphone, en circuit avec le sélenium, reproduirait d'une manière perceptible les inflexions et articulations de la parole émise.

Je me procurai du sélénium dans le but d'essayer l'appareil décrit, et reconnus après

expérience qu'il possédait une résistance de beaucoup supérieure à celle de tous les téléphones connus, et qu'il m'était, par conséquent, impossible d'obtenir avec lui des effets perceptibles. Je pensai, toutefois, qu'on pouvait surmonter cet obstacle en combinant des dispositions mécaniques pour réduire la résistance du sélénium, et en construisant dans ce but des téléphones spéciaux.

J'avais une telle confiance en cette idée que j'annonçai dans une lecture faite devant la Royal Institution de la Grande-Bretagne, le 17 mai 1878, qu'il était possible d'entendre une ombre en interrompant l'action de la lumière sur le sélénium. Quelques jours après, mes idées sur ce sujet furent vivement encouragées lorsque j'appris que M. Willoughby Smith avait déclaré devant la Société des *Telegraph Engineers* (1) avoir entendu l'action d'un rayon lumineux qui tombait sur un crayon de sélénium cristallin, en écoutant à un téléphone en circuit avec ce sélénium.

Il est très-vraisemblable que la publicité donnée au téléphone articulant pendant ces dernières années, a dû suggérer à plusieurs esprits, dans les différentes parties du monde, des idées un peu analogues aux miennes; et même j'ai appris récemment qu'un écrivain (J. F. N., de Kew) (2) s'était adressé, le 13 juin 1878, aux lecteurs habituels du journal *Nature*, leur demandant si des expériences n'avaient pas été faites avec un téléphone en circuit avec un élément galvanique de sélénium disposé comme dans la pile à sélénium de Sabine, et ajoutant que probablement l'action d'une lumière de variable intensité sur un élément de sélénium en circuit avec un téléphone produirait des sons dans celui-ci.

En septembre ou octobre 1878, M. A.-C. Brown, de Londres, me soumit, confidentiellement, les détails d'une invention très-ingénieuse qu'il avait faite, et qu'on connaîtra davantage. Cette invention, quoique entièrement différente de la mienne, comprenait l'emploi du sélénium en circuit avec une pile et un téléphone, et la production du langage articulé par l'action d'une lumière variable. Je sais également que M. W.-D. Sargent, de Philadelphie, a quelques idées du même genre, dont je ne connais pas les détails. M. Sargent m'a appris qu'il se proposait de soumettre le sélénium à l'influence d'un rayon oscillant de lumière qui serait envoyé avec interruptions sur ce sélénium par l'action de la voix. S'il en est ainsi, l'effet produit ne serait qu'un son musical et de caractère intermittent, et l'on n'obtiendrait pas des mots du téléphone en circuit avec le sélénium.

Bien que l'idée de produire et de reproduire le son par l'action de la lumière, telle que je viens de la décrire, soit une conception originale et qui m'appartient absolument, je reconnais que les connaissances nécessaires pour la concevoir ont été disséminées dans le monde civilisé et qu'elle a pu venir, par conséquent, à beaucoup d'autres esprits,

J'ai indiqué ci-dessus les quelques faits qui se sont offerts à mon observation concernant le sujet en question.

L'idée fondamentale, sur laquelle repose la possibilité de reproduire la parole par l'action de la lumière consiste dans la conception de ce qu'on peut appeler un rayon de lumière ondulatoire par opposition à un rayon purement intermittent.

J'entends par rayon ondulatoire un rayon qui éclaire continuellement le récepteur, mais dont l'intensité sur celui-ci est sujette à de rapides changements qui correspondent aux changements qu'éprouve le mouvement vibratoire d'une particule d'air pendant la transmission d'un son de qualité définie à travers l'atmosphère. La courbe qui représenterait graphiquement les variations d'intensité de lumière serait de *forme* semblable à celle qui représente les mouvements de l'air. Je ne sais pas si cette idée a été clairement réalisée par J. F.-W., de Kew, ou par M. Sargent, de Philadelphie, mais je déclare que c'est incontestablement à M. A.-C. Brown, de Londres, qu'appartient l'honneur d'avoir nettement formulé la découverte et d'avoir imaginé un appareil, excellent, quoique rudimentaire, pour la mettre en exécution.

---

(1) Voir le *Journal of Teleg. Engin*, 23 mai 1878, t. VII, p. 284.

(1) *Nature*, t. XVIII, p. 169. — *Nature*, t. XVII, p. 512, 25 avril 1878.

C'est aussi au talent et à la persévérance de mon ami, M. Sumner Tainter, de Watertown, Massach., qu'on doit enfin, tout récemment, d'avoir heureusement résolu le problème de produire et de reproduire le son par l'action de la lumière. Nous avons consacré bien des mois à la solution de cette question difficile et je suis heureux de faire connaître aujourd'hui nos travaux couronnés de succès.

Préparation du sélénium. — Le premier point sur lequel nous portâmes notre attention fut de réduire la résistance du sélénium dans des limites convenables. Des éléments de sélénium employés par les premiers expérimentateurs avaient une résistance qui se mesurait par millions de ohms, et nous n'en connaissons pas qui aient une résistance inférieure à 250,000 ohms dans l'obscurité.

Nous avons réussi à produire du sélénium sensible dont la résistance n'était que de 300 ohms dans l'obscurité et de 150 à la lumière. Tous nos devanciers paraissent avoir employé du platine pour la partie conductrice de leurs éléments de sélénium, à l'exception de Werner Siemens, qui trouva qu'on pouvait se servir de fer et de cuivre. Nous avons découvert que le laiton, bien qu'il soit chimiquement influencé par le sélénium, forme une matière excellente et convenable. Et même nous sommes portés à croire que l'action chimique qui s'exerce entre le laiton et le sélénium a contribué a diminuer la résistance de nos éléments en formant un lien plus intime entre le sélénium et le laiton.

Nous avons observé que le sélénium fondu se comporte avec les autres substances comme l'eau avec une surface grasse, et nous penchons à croire que lorsqu'on emploie le sélénium uni à des métaux sur lesquels il n'a pas d'action chimique, les points de contact du sélénium avec le métal opposent une résistance considérable au passage du courant galvanique, et contribuent à accroître la résistance apparente du sélénium.

La préparation qui permet d'obtenir le sélénium à l'état de conductibilité convenable consiste simplement à la soumettre à la chaleur d'une étuve à gaz. On observe l'aspect de sa surface, et lorsqu'il atteint une certaine température, cette surface, à beaux reflets, se ternit et se couvre d'une buée assez semblable à celle qu'on produit en respirant sur un miroir. Cet état augmente graduellement et toute la surface prend bientôt l'apparence d'un corps métallique, granuleux ou cristallin. On retire alors le sélénium de l'étuve et on le laisse se refroidir de la manière la plus commode. Lorsqu'on pousse trop loin le chauffage, on voit le sélénium se fondre.

Nous avons obtenu nos meilleurs résultats en chauffant le sélénium jusqu'à ce qu'il cristallise comme nous l'avons indiqué plus haut, et en continuant de le chauffer jusqu'à premier indice de fusion, moment où l'on enlève immédiatement le brûleur à gaz.

Les portions qui avaient fondu recristallisent instantanément et le sélénium, après refroidissement, possède les conditions cherchées de conductibilité et de sensibilité à la lumière. Toute l'opération ne demande que quelques minutes. Cette méthode a non-seulement l'avantage d'être expéditive, mais de prouver aussi combien sont erronées la plupart des théories admises sur ce sujet.

Les précédents expérimentateurs pensaient que le sélénium, après fusion, devait être refroidi avec une extrême lenteur. D'autres auteurs plus récents s'accordent à croire que le maintien d'une haute température, une fusion peu prolongée, et un refroidissement lent sont des conditions essentielles, et l'opinion prévaut aussi que la cristallisation n'a lieu que pendant le refroidissement.

Notre nouvelle méthode montre que la fusion n'est pas nécessaire, que le sélénium peut être rendu conducteur et sensible sans un long chauffage et un lent refroidissement et que la cristallisation s'opère pendant le chauffage. Nous avons constaté que si l'on supprime la source de chaleur au moment où le sélénium se couvre d'une buée comme nous l'avons dit, il montre au microscope des cristaux distincts et marqués qui offrent l'aspect de flaques de neige plombeuses sur un fond rouge rubis.

Si l'action de la chaleur était prolongée, on voit au microscope des masses de ces cristaux disposés comme des colonnes de basalte, séparées les unes des autres — et à une température encore plus élevée on n'aperçoit plus les colonnes et la masse entière

ressemble à un poudingue métallique avec flaque neigeuse çà et là, imitant un fossile à la surface. Les cristaux de sélénium formés pendant un refroidissement lent après fusion offrent un aspect tout différent, ils sont à facettes distinctes. »

La suite du Mémoire donne la description du photophone et des expériences qui ont été faites avec cet appareil ingénieux.

Dans la conférence sur le photophone que M. Graham Bell a faite récemment à la Société des arts de Londres, il a signalé quelques faits nouveaux du plus grand intérêt. « Tout le monde sait, dit-il, que la vibration moléculaire d'une verge de fer, ou le changement qu'on lui fait éprouver par l'influence d'un courant magnétique, peut se manifester par la production d'un son qu'on entend en mettant l'oreille directement en contact avec cette verge. Je pensai qu'un dérangement moléculaire d'une matière quelconque, produit et rendu intermittent, occasionnerait le même phénomène sonore, si l'on mettait l'oreille en contact immédiat avec cette substance. On sait que la lumière produit sur le sélénium une perturbation moléculaire qui se manifeste à nos sens par l'intermédiaire d'un courant électrique; mais si la théorie supposée est exacte, le sélénium frappé par un rayon intermittent de lumière devait donner à l'oreille en contact un son musical. Nous imaginâmes, M. Tainter et moi, un appareil pour faire cette expérience.

Le sélénium actionné par un rayon lumineux, rendu assez de fois intermittent, produisit une note musicale perceptible dans le téléphone. Mais lorsqu'on supprima le courant électrique ou le téléphone, et qu'on appliqua l'oreille sur le sélénium, le son musical ne se fit plus entendre. On fit de nombreuses expériences avec divers éléments de sélénium et même avec d'autres substances, mais les résultats furent entièrement négatifs. Ces essais donnèrent lieu à une curieuse observation. Nous avions coutume d'interrompre le son musical en plaçant la main dans le trajet du faisceau lumineux. Dès que l'ombre de la main tombait sur le sélénium, le son cessait incontinent et recommençait aussitôt que la main était retirée. Nous substituâmes au sélénium une feuille mince de caoutchouc durci, et l'interposition de cette substance opaque entre le rayon lumineux et le sélénium ne supprima pas complétement le son; quelque chose traverse le caoutchouc qui affecte la résistance électrique du sélénium et produit un son. L'effet est encore plus remarquable lorsque, au lieu de tenir la lame de caoutchouc près du sélénium même, on la tient de l'autre côté du disque rotatif, de manière à soustraire celui-ci à la lumière. Un rayon invisible est porté à un foyer; il est rendu parallèle par une seconde lentille, dirigé sur un autre foyer par une autre lentille, et une note musicale se produit au téléphone. Je ne prétends pas dire qu'elle est la nature de ces rayons, mais il est difficile de croire qu'ils soient des rayons de chaleur, car le caoutchouc durci est une substance qui s'échauffe, lorsqu'elle est exposée aux rayons solaires, et ne transmet donc pas ces rayons d'une façon appréciable. Si l'on place dans le trajet du faisceau lumineux deux feuilles de caoutchouc durci, et, entre elles, un vase en verre contenant une solution saturée d'alun, l'effet se produit encore.

Je ne prétends pas, encore une fois, expliquer cet étrange phénomène. Nous avions essayé d'entendre la perturbation moléculaire produite dans le sélénium, sans le secours d'un courant électrique, et en observant les curieuses anomalies qu'offrait le caoutchouc durci, il m'arriva d'appliquer mon oreille sur cette substance en place du sélénium que je venais d'expérimenter. Je mis la feuille de caoutchouc en contact avec mon oreille, pendant qu'elle recevait un rayon intermittent de lumière, et j'entendis un son musical clairement distinct, dont la hauteur dépendait de la rotation du disque. Cet effet ne provenait nullement d'une vibration acoustique, car, en interposant simplement ma main dans le trajet lumineux, je faisais cesser le son, dans le caoutchouc, et ma main ne pouvait pas empêcher la vibration de l'air. D'après nos expériences, nous reconnûmes qu'il devait être nécessaire, pour entendre le dérangement moléculaire produit par la lumière, que la substance fût à l'état d'un diaphragme mince. Du sélénium, dans cette condition, produisit directement le même effet, mais le son n'était pas à comparer avec celui que

donnait le caoutchouc durci; il avait un volume bien moindre. En étendant nos recherches, nous découvrîmes le fait curieux que toutes les substances métalliques ou autres, lorsqu'elles sont sous la forme de diaphragmes minces, émettent des sons musicaux sous l'action d'un rayon de lumière interrompu. Mais ces substances diverses produisent des sons d'une intensité différente, et c'est là, pour les hommes de science, un champ d'exploration très-intéressant. Nous crûmes expliquer la nécessité qu'il y avait d'employer les substances en lames minces et non en masses, par la raison que la perturbation moléculaire produite par la lumière s'effectuait surtout à la surface, et qu'il fallait qu'elle se transmît à travers la masse pour donner lieu à l'effet. En écoutant donc à la face éclairée du diaphragme, on devait entendre plus distinctement le son. Comme il est très-difficile de disposer un appareil convenable pour cette expérience, nous adoptâmes la méthode suivante. Au lieu d'employer la substance sous la forme d'un diaphragme mince, nous l'employâmes sous celle d'un tube. Nous expérimentâmes d'abord avec un tube en caoutchouc ordinaire. Nous projetâmes la lumière à un foyer placé à la bouche même du tube, afin que le rayon divergeant du point focal frappât les parois intérieures du tube. Nous écoutâmes à l'autre extrémité du tube, et nos oreilles se trouvèrent ainsi naturellement en communication avec la face éclairée. Nous entendîmes un son musical distinct et il en fut de même pour toutes les substances que nous essayâmes de cette manière. On peut aussi entendre un son quand on prend pour foyer des rayons lumineux l'intérieur de l'oreille même.

J'ai eu l'idée d'une autre forme de cette expérience depuis mon arrivée en Europe; et comme le soleil se montrait heureusement pendant que j'étais à Paris, il me fut possible de la mettre à exécution avec succès. L'on prend un vase transparent, tel qu'une éprouvette, et l'on y met des substances dans une condition physique quelconque, — à l'état solide, liquide ou gazeux, — puis l'on relie l'extrémité ouverte de l'éprouvette à un tube acoustique, et l'on écoute pendant qu'on lance un rayon de lumière intermittent sur la substance à travers le verre transparent du vase. Toutes les matières que j'ai pu essayer ainsi dans le peu de temps à ma disposition ont donné des sons musicaux, à l'exception de l'eau et du chlorate de potasse en poudre. Le sulfate de cuivre cristallisé fournit une magnifique intonation. Un cigare entier, placé dans l'éprouvette, a aussi émis une note tout à fait grave; mais le son le meilleur qui ait été produit me fut fourni par de petits morceaux de bois de sapin insérés dans le tube. Il n'est pas nécessaire que les substances soient solides ou liquides; il suffit de remplir l'éprouvette avec de la fumée de tabac, et la note musicale est produite, tandis que sans la fumée il n'y a pas de son, ou il est très-faible. J'ai répété toutes ces expériences devant la Royal Institution au moyen de la lumière électrique, et le professeur Tyndall m'a suggéré une modification à l'expérience, qui a également réussi, — celle de remplir ce tube avec un gaz absorbant. On versa quelques gouttes d'éther sulfurique dans l'éprouvette, et l'on soumit ensuite ce tube transparent à l'action du rayon de lumière intermittent. On eut pour résultat un son musical distinctement perceptible, mais faible, et ce fait est très-significatif, car il tend à prouver que l'action est strictement une action moléculaire et qu'on peut entendre même dans un gaz le résultat d'une vibration moléculaire.

. . . .

A la suite de la conférence de M. Graham Bell, accompagnée de nombreuses et magnifiques expériences, le docteur Siemens, de la Société royale, fut invité à donner quelques détails sur les recherches faites sur le sélénium par son frère, le docteur Werner Siemens, et par lui. Après avoir constaté que M. Willongby Smith a été le premier à signaler la propriété qu'a le sélénium de perdre la résistance électrique sous l'influence de la lumière, il dit que son frère communiqua à l'Académie de Berlin ses recherches qui l'avaient conduit à conclure que la résistance du sélénium, et probablement, même, de toutes les substances, variait en raison inverse de la quantité de chaleur qu'il contenait. Si le sélénium montrait des changements si extraordinaires sous l'influence de la lumière, c'est que, sous cette influence, il passait de l'état d'agrégation à un autre, — d'une condition

amorphe à une condition cristalline; — qu'au moment où s'opérait ce changement, une grande quantité de chaleur était absorbée et que, par suite, la chaleur spécifique du sélénium était grandement augmentée. C'était là un changement strictement moléculaire et qui explique parfaitement les dernières découvertes de M. Graham Bell relatives aux sons produits, même dans les corps gazeux, par le passage de la lumière. Le docteur Siemens a construit un petit appareil pour démontrer ces variations du sélénium. Cet appareil a la forme d'un œil, et, lorsqu'on en ouvre les paupières, il présente une lentille à la lumière. Celle-ci tombe sur l'optique, le traverse et vient se concentrer sur un point dans l'intérieur du globe. On a placé à ce point un de ces grillages de sélénium qui ont été décrits, pas plus grands qu'une pièce de *threepenny* (30 centimes), et qui consiste en cinq fils disposés en zigzag; l'un des fils est relié au pôle positif et l'autre au pôle négatif d'une petite pile électrique. Ces fils, assemblés de près, mais sans se toucher, sont placés sur une plaque de mica; on met ensuite sur eux une goutte de sélénium en fusion, et cette petite quantité suffit pour opérer les résultats voulus. Le principal objet qu'il se proposait était de construire un photomètre à sélénium; mais une difficulté surgit qui empêcha l'emploi de l'appareil dans ce but, c'est que le sélénium se fatiguait sous l'influence de la lumière. L'œil, après avoir été exposé pendant un temps assez long à une lumière intense, devenait insensible, et il fallait en fermer les paupières; il avait besoin de dormir un peu avant de reprendre sa sensibilité, et son analogie avec l'œil humain alla encore plus loin. Si l'on se servait de l'œil de sélénium après l'avoir tenu quelque temps dans l'obscurité, l'impression lumineuse la moins vive était indiquée par le galvanomètre, mais si on l'employait après qu'il avait été exposé à des rayons lumineux plus intenses, il restait complétement insensible à une lumière faible, et il fallait attendre pour obtenir un résultat qu'il se fût amplement reposé. Le docteur Siemens fait des expériences avec des feuilles de papier-carte diversement colorées, et la lumière réfléchie occasionne toujours une déviation dans le galvanomètre. L'effet le moins marqué est produit avec la lumière réfléchie d'un morceau de papier noir, mais il augmente successivement avec des cartes vertes, rouges et blanches; on obtient l'effet maximum en exposant l'œil à la lumière directe d'un brûleur Argand.

En terminant, M. le docteur Siemens dit que ces expériences prouvent la grande sensibilité du sélénium, mais que le professeur Bell a réalisé un progrès bien plus grand, puisqu'il a opéré sur une bien plus grande surface et a disposé un appareil avec plaques concentriques de sélénium et lames intermédiaires de mica par lequel il a fait de la lumière le messager de la parole.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Note sur l'action de la lumière solaire sur le verre,

LUE DEVANT L'ASSOCIATION SCIENTIFIQUE DE BOSTON.

Par Thomas Gaffield.

Comme le prouvent des échantillons originaux, il se produit dans le verre, après son exposition à la lumière solaire, un grand nombre de teintes et de couleurs. Voici la classification générale des changements de couleur qui sont produits par le soleil dans les verres sans couleur; ils passent : 1° du blanc au jaunâtre; 2° du verdâtre au vert jaunâtre; 3° des teintes jaune-brun et blanc verdâtre à la teinte pourpre; 4° du vert clair ou blanc verdâtre au bleu; 5° du bleu et autres teintes à des teintes plus foncées des mêmes couleurs.

Tout échantillon de verre sans couleur exposé pendant dix ans à la lumière solaire montre quelque changement de couleur ou de teinte, excepté le flint-glass blanc que l'on

emploie pour la verrerie fine et l'optique. Les verres d'optique, à l'exception de deux échantillons de crown qui prirent une couleur jaunâtre, ne donnèrent qu'un très-léger changement de teinte, confirmant ainsi l'opinion que l'oxyde de plomb qui entre largement dans leur composition peut jouer le rôle de protecteur contre les modifications produites par la lumière.

En expérimentant pendant dix ans avec des verres colorés des principales couleurs du spectre (rouge, orangé, violet, etc.), on n'observe dans aucun des échantillons de creuset colorés dans toute l'étendue de la masse qu'un léger foncement de la teinte pourpre. On remarque dans le éorps incolore de certains spécimens brillants ou ternis qui n'avaient été originellement colorés qu'à la surface, un changement sur les bords où la couleur était devenue purpurine ou jaunâtre.

Il ne suffisait pas de noter le changement de couleur que produisait la lumière solaire sur la surface du verre. On expérimenta sur des produits de creusets colorés non pas de couleurs primaires, mais de ces couleurs intermédiaires qui se rapprochent le plus de celles qui sont produites dans les verres sans couleur par leur exposition au soleil, et l'on observa les changements suivants : 1° passage des teintes brunâtres à la couleur de chair; 2° de la couleur de chair aux teintes violet et pourpre; 3° des couleurs ambre, olive et pourpre à des nuances plus foncées des mêmes couleurs.

Il est intéressant de savoir jusqu'à quel point tous ces verres colorés en pot, qui ont été employés pour les verreries des vieilles cathédrales, ont changé de couleur et de teinte depuis le jour où les artistes du moyen âge les ont fait servir à leurs belles conceptions. Les résultats de l'expérience nous démontrent incontestablement combien de changements ont été produits dans ces verres, par leur exposition, pendant des siècles, à la lumière du soleil.

Mais il est un fait curieux, qui a été avancé par MM. Pelouze et Percy, et qui a été confirmé par les expériences de M. Gaffield, c'est que, à l'exception de quelques verres colorés, tous les verres en général dont les couleurs ont été altérées par la lumière solaire, peuvent avoir ces couleurs revivifiées avec leur éclat primitif, au moyen de la chaleur de la mouffle du verrier, et reprendre leur vivacité après une seconde exposition au soleil. Cette coloration par la lumière et cette décoloration par la chaleur poussée à la température rouge, peuvent être pratiquées indéfiniment. La lumière diffuse peut aussi colorer le verre, mais son effet est d'une intensité bien moindre, si on le compare à celui qui est produit par les rayons directs du soleil.

Nouvelle teinture extraite du bois de peuplier.

Un journal américain annonce qu'on prépare, sous le nom d'*Ericine*, une nouvelle substance colorante d'un beau jaune d'or avec le bois jeune de divers peupliers, ainsi qu'avec les parties ligneuses de la bruyère dont le nom botanique (*Erica vulgaris*) paraît avoir inspiré le nom du produit. On coupe des branches et des pousses de peuplier, et, aprés les avoir écrasées et broyées, on les fait bouillir dans de l'eau aluminée, dans la proportion de 10 livres de bois pour 1 livre de poudre d'alun par chacun des 3 gallons d'eau qui entrent dans l'opération. On fait bouillir la liqueur de vingt minutes à une demi-heure et puis l'on filtre. En refroidissant, le liquide devient épais et clair, et dépose une matière résineuse d'un jaune verdâtre. Lorsque la liqueur est devenue suffisamment claire, on la filtre et puis on la laisse exposée à l'air pendant trois ou quatre jours et même plus, suivant l'état de la température et de l'atmosphère. Elle s'oxyde rapidement sous l'action de l'air et de la lumière et prend une riche nuance d'or. En cet état, on peut l'employer pour teindre toutes sortes de tissus. Pour les nuances jaune et jaune orangé, on l'emploie seule; mêlée à du bleu de Prusse, elle devient verte; avec l'écorce de chêne, elle est brune et couleur de tan; avec la cochenille, etc., elle fournit des nuances orange et écarlate. On peut aussi précipiter la matière colorante et l'on obtient une couleur corsée, belle et parfaitement inoffensive, pour les tentures et autres usages.

(*Journal of applied Science.*)

Caoutchouc artificiel.

Cette composition artificielle qui remplit le but du caoutchouc naturel, ou de la gutta-percha, peut être employée, suivant Dankworth et Sanders, de Saint-Pétersbourg, soit seule, soit associée à d'autres substances résineuses. Ce nouveau produit fournirait un moyen économique d'isoler complètement les fils électriques. La composition est élastique, résistante, moins sensible aux influences extérieures que le caoutchouc et la gutta-percha, et inattaquable par les pressions et températures élevées. On la prépare de la manière suivante :

On verse dans un grand chaudron de l'huile de coaltar, ou de l'huile de coaltar et de résine en parties égales, ce qui constitue un tiers du mélange, et l'on y ajoute une quantité égale d'huile de chanvre. On chauffe le tout pendant plusieurs heures, soit à la vapeur, soit à feu ouvert, jusqu'à une température comprise entre 87° et 107° centigrades (ce dernier degré ne doit pas être dépassé), moment où la matière devient si ductile qu'on peut l'étirer en longs filaments. Alors on ajoute la troisième partie du mélange qui consiste en huile de lin, qu'on a fait épaissir par l'ébullition.

On mélange avec cette composition de 5 à 10 pour 100 d'ozokerite et de blanc de baleine. On fait ensuite chauffer la masse pendant quelques heures à la même température que ci-dessus, et l'on ajoute finalement de 7 à 12 pour 100 de soufre. Le mélange ainsi obtenu est coulé dans des formes et traité de la même façon que le caoutchouc.

On peut faire varier légèrement les proportions des trois huiles, suivant les destinations pratiques auxquelles doit s'appliquer la composition.

(*Scientific American.*)

Conservation des préparations botaniques.

On recommande la recette suivante du docteur Kaiser pour obtenir une gélatine glycérique servant à conserver les préparations botaniques.

On fait macérer 1 partie en poids de gélatine dans 6 parties d'eau pendant deux heures environ. On ajoute ensuite 7 parties de glycérine chimiquement pure et 1 gramme d'acide phénique par chaque 100 grammes de mélange. Après dix ou quinze minutes, on chauffe et l'on agite jusqu'à ce que les flocons produits par l'acide phénique se soient redissous, puis on filtre la liqueur encore chaude sur de la laine de verre humide.

Cuivrage du zinc sans cyanogène.

En raison de la nocivité des bains de cuivre au cyanure d'ammonium, qui, en outre, sont fort coûteux, M. Hess recommande, pour le cuivrage du zinc, une solution de la composition suivante. On dissout séparément 126 grammes de sulfate de cuivre, 227 grammes de tartre et 286 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 2 litres d'eau, et on mélange les trois solutions. Il se forme un précipité d'un vert bleu que l'on recueille et que l'on dissout dans $^1/_2$ litre de soude caustique de 16 degrés. Ce bain, que l'on tient à l'abri de l'air et de l'acide carbonique, donne des couches de cuivre lisses, malléables, minces ou épaisses, suivant la durée pendant laquelle les objets sont soumis à son action. (*Metallarb., 6, 94.*)

Purification des huiles minérales.

La créosote que renferment ces huiles leur communique une odeur pénétrante qui est un obstacle sérieux à l'extension de leur usage. Pour remédier à cet inconvénient, on mélange ces huiles, crues ou plus ou moins purifiées, avec une solution alcoolique de chlorure de chaux et de la soude caustique.

La quantité de solution à ajouter varie, suivant l'intensité de l'odeur, de 5 à 9 pour 100 de l'huile que l'on veut traiter; il faut toujours qu'après la disparition de l'odeur on puisse encore soutirer un excès de lessive. (*Brevet allemand, n° 9078, juillet 1879.*)

Gisements de thénardite.

La thénardite est un sulfate de soude anhydre dont jusqu'à présent on connaissait peu de sources naturelles ; il n'en existait que dans les salines d'Espartinas, en Espagne, dans le Chili et à l'état d'efflorescence, dans les mines du Harz.

On vient de découvrir de puissants gisements de ce minerai en Sibérie. On le transforme sur place en carbonate, et il est excellent pour cet usage. Sa composition, d'après Z. Biel, serait la suivante :

$Na^2 SO^4$	99.670	pour 100
Na Cl	9.061	—
$H^2 O$	0.229	—
Matière insoluble	0.035	—

Préparation de l'ammoniaque à l'aide de l'azote atmosphérique.

Le procédé de cette préparation a été breveté, en Angleterre, le 17 mars 1880, au nom de MM. Rickmann et Thompson, ses inventeurs.

Jusqu'à présent, dans toutes les expériences tentées dans cette direction, le principal obstacle que l'on rencontrait était la faible différence entre la température de la formation de l'ammoniaque et celle de sa décomposition. Les charbons sur lesquels passait la vapeur d'eau devaient être en pleine incandescence afin de la décomposer. Or, dès que la température atteint le rouge clair, elle détruit l'ammoniaque.

Dans le nouveau procédé, on dirige la vapeur d'eau sur des charbons ardents auxquels on a mélangé 5 à 8 pour 100 de sel de cuisine (on peut employer aussi le chlorure de calcium). Il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilise sans se décomposer.

Dosage volumétrique des sulfates.

On pèse 3gr.55 du sel qu'il s'agit de doser, on dissout et on mélange, dans une cornue d'un $^1/_2$ litre, avec 250 centimètres cubes d'une solution de baryte saturée à froid, on remplit jusqu'au trait marqué et on agite. 250 centimètres cubes de la liqueur filtrée et claire sont saturés avec de l'acide carbonique, dans une cornue, pendant dix minutes, puis on porte à l'ébullition pour décomposer le bicarbonate de baryte.

Après le refroidissement, on verse la liqueur dans une cornue de $^1/_2$ litre jusqu'au trait et on traite 250 centimètres cubes de la liqueur filtrée par l'acide sulfurique normal pour la titrer. Le nombre de centimètres cubes d'acide employé, multiplié par 2, donne les centièmes de sulfate de soude existant dans le sel. Cette méthode, cependant, ne donne pas de résultats très-rigoureux. (*Chem. News, 41, p. 114.*)

CORRESPONDANCE

Paris, 15 décembre 1880.

Monsieur le docteur QUESNEVILLE,

Je vous serais bien reconnaissant de publier dans votre intéressant journal la Note suivante :

Après avoir pris connaissance de la notice *Sur le dosage du nickel et du cobalt par l'électrolyse*, publiée dans votre numéro de novembre 1880, p. 1225, livr. 467, je viens vous rappeler que ce procédé est appliqué en France depuis plusieurs années et que, contrairement aux assertions de MM. Fresenius et Bergmann, le dosage du nickel par l'électrolyse se fait aussi facilement et aussi complétement que le dosage du cuivre par la même méthode.

Au mois de mars 1874, j'ai présenté à la Société d'encouragement une Note *Sur l'applica-*

tion des procédés d'électrolyse à l'analyse des alliages de cuivre et de nickel (1) (Note publiée dans le Bulletin de novembre de la même année), et déjà, à cette époque, ce procédé était appliqué dans le laboratoire de MM. Christofle et Comp., au dosage du cuivre et du nickel dans le maillechort.

M. Riche a fait depuis de nouvelles recherches sur ce sujet, et, dans un Mémoire dont il est question dans le numéro d'octobre de votre publication, il a donné le moyen de doser par le même procédé le plomb, le manganèse, le zinc et l'argent.

En tous les cas, le procédé de dosage du nickel et du cobalt est appliqué depuis longtemps au laboratoire de MM. Œschger et Mesdach, au laboratoire du ministère de l'agriculture et du commerce, où M. Riche fait régulièrement l'analyse par ce moyen des nombreux envois de minerai de nickel de la Nouvelle-Calédonie ; enfin, MM. Christofle et Comp l'ont installé industriellement à Saint-Denis, dans leur usine d'affinage de nickel.

Les appareils employés présentent quelque différence. Le dépôt peut se faire soit sur un cône, soit dans un creuset, soit sur une capsule de platine ; mais quant à la préparation des liquides soumis à l'électrolyse, elle ne présente pas autant de difficultés que le laisse supposer la Note de MM. Fresenius et Bergmann. La solution de nickel doit être fortement ammoniacale. Il faut éviter les nitrates ; mais, avec le chlorure de nickel, additionné de chlorure d'ammonium, on obtient un dépôt tout aussi rapide qu'avec le sulfate de nickel ammoniacal. Le seul inconvénient provient de ce qu'il se détache quelquefois des écailles de métal ; mais, en employant comme électrode une capsule ou un creuset, on peut recueillir facilement les moindres parcelles.

Quant aux proportions relatives de sel de nickel, de sel ammoniacal et d'ammoniaque libre, il n'y a pas, selon nous, de règles à observer. On obtient un dépôt tout aussi complet avec une solution étendue qu'avec une solution concentrée. Seulement, lorsque les sels ammoniacaux sont en excès, il faut un courant assez énergique pour arriver à l'épuisement complet de la liqueur. Les meilleurs résultats ont été obtenus au laboratoire de MM. Christofle et Comp., au moyen d'une petite machine Gramme, ayant une bobine de 12 centimètres de diamètre et tournant avec une vitesse de 500 tours, ce qui correspond à une tension de 2 à 3 éléments Bunsen.

Recevez, etc. HERPIN,

Ingénieur, chimiste chez MM. Christofle et Comp.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de pharmacie galénique, de M. E. BOURGOIN, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, etc. — 1 volume de 829 pages. Prix : 16 francs, broché. — A. DELAHAYE et E. LECROSNIER, éditeurs, place de l'École-de-Médecine.

Sous le nom de pharmacie galénique, M. Bourgoin, l'érudit professeur de l'École de pharmacie, a écrit un ouvrage indispensable à ceux des chimistes qui ont la curiosité de voir quelles formes les plus diverses, à l'aide de certaines manipulations, peuvent prendre les corps pour devenir des médicaments. Car M. Bourgoin dit avec raison que la *forme* du médicament doit toujours avoir une influence capitale.

Il suffit de citer un exemple pour faire saisir la différence que l'on doit établir entre un produit chimique et un médicament, et l'intérêt qu'il y a à différencier les divers états que peut revêtir un même corps. Le protochlorure de mercure obtenu par sublimation se présente sous forme de cristaux et est un produit chimique. Par précipitation, c'est un

(1) Cette Note a paru dans le *Moniteur scientifique*, où on pourra la lire dans le numéro de janvier 1875, p. 41. Dr Q.

médicament : le précipité blanc; enfin, sous cette forme particulière qui représente le calomel à la vapeur, on a un second médicament, bien différent du précédent au point de vue physiologique. Et dans ces trois formes, cependant, le composé a la même formule chimique.

Dans un volume de plus de 800 pages, M. Bourgoin consacre près de 60 chapitres aux opérations pharmaceutiques (torréfaction, décantation, pulvérisation, etc.), et aux matières suivantes :

Poudres, juleps, sucs végétaux.

Tisanes, apozèmes, bouillons, émulsions, mucilages, limonades, potions, eaux médicamenteuses.

Teintures alcooliques, alcoolature, teintures éthérées, vins et vinaigres médicinaux, bières médicamenteuses.

Eaux distillées, huiles essentielles, alcoolats.

Extraits, résines, gommes résines et baumes.

Sirops simples et composés, mellites et oxymellites.

Conserves et chocolats, électuaires, confections et opiats.

Gelées, pâtes, aléosaccharures, saccharures, tablettes et pastilles.

Espèces, pilules, granules et capsules, poudres granulées.

Huiles médicinales, cérats, pommades, onguents, emplâtres, sparadraps, papiers emplastiques.

Cataplasmes, suppositoires, fomentations, lotions, injections, collutoires, gargarismes, collyres, bains médicinaux, glycérés, liniments, escharotiques, moxas.

L'énumération précédente rendrait imparfaitement compte de la manière dont tous les sujets sont traités, si nous ne nous étendions quelque peu sur certains chapitres.

A propos de la *solution* ou *dissolution*, M. Bourgoin, après avoir donné des idées générales sur les principaux dissolvants et sur la manière de déterminer la solubilité des corps, appelle spécialement l'attention des physiciens et des chimistes sur la solubilité des acides benzoïque et salicylique.

Si l'on prend la température comme abcisse et la quantité dissoute correspondante comme ordonnée, on a, en général, une courbe de solubilité.

Une courbe déterminée est caractéristique d'un corps bien défini. Et si le poids et la température viennent seuls à varier, la courbe ne saurait évidemment changer de nature.

Or, dans les courbes de solubilité de l'acide benzoïque ou de l'acide salicylique, M. Bourgoin a, le premier, démontré que, de 0 degré à 35 degrés, il y a un point caractéristique, indice d'un phénonène nouveau. Or, si M. Bourgoin avait cherché à construire ou à représenter par une seule formule empirique, entre 0 degré et 75 degrés seulement, la solubilité de ces acides, il y serait facilement arrivé en se donnant la latitude d'augmenter arbitrairement et le degré de la courbe et le nombre des termes. Et le point caractéristique aurait disparu dans une telle courbe. C'est sans doute ainsi qu'ont été construites un grand nombre de courbes de solubilité qui, par suite, seraient à revoir, maintenant que M. Bourgoin a appelé l'attention sur ce point.

Dans le chapitre qu'il consacre aux huiles essentielles, M. Bourgoin donne la classification suivante :

Les essences comprennent : 1° des carbures d'hydrogène, comme le térébenthène, le thymène, le stéaroptène, de l'essence de rose; 2° des alcools, comme le menthol; 3° des phénols, comme le thymol et l'eugénol; 4° des aldéhydes, comme l'essence d'amandes amères, l'hydrure de cinnamyle, le camphre du Japon; 5° des acétones, comme le principe oxygéné de l'essence de rue; 6° des éthers, comme l'essence de *Gaultéria procumbens*, etc.

M. Bourgoin étudie ensuite ces essences et leurs principales transformations au point de vue chimique; et ce n'est pas un des points les moins intéressants de son ouvrage, de pouvoir étudier une substance d'abord dans ses diverses transformations chimiques, et, lorsqu'elle est bien connue théoriquement, de la suivre dans les différents composés où elle devient un médicament.

Pour les huiles essentielles, M. Bourgoin donne les différents modes de préparation encore en usage aujourd'hui. Peut-être dans une prochaine édition introduira-t-il ce nouveau procédé qui introduit une véritable révolution dans l'extraction des essences et qui est due à M. Naudin.

On sait que M. Naudin obtient aujourd'hui l'extraction des huiles essentielles à l'aide d'un appareil assez compliqué, mais assez parfait pour tenir le vide, de manière qu'il peut opérer à une très-basse température. Le chlorure de méthyle, d'éthyle, l'éther sous les dissolvants qui dans ces conditions de vide et de basse température sont susceptibles de dissoudre les essences sans les altérer.

Le rendement est de 40 pour 100 supérieur à celui que l'on obtient par le procédé de l'enfleurage. Et les parfums conservent toute leur pureté. Telle est la perfection de ce nouveau mode d'extraction que M. Naudin est parvenu à obtenir les essences de jasmin, de lilas, de violettes et en quantité appréciable.

Tous les chapitres sont aussi intéressants que ceux que nous venons de passer en revue. Est-il nécessaire de dire que toutes les méthodes de dosage sont indiquées, soit qu'il s'agisse de rechercher le sucre de canne dans un sirop; de déterminer la proportion de sucre interverti qui s'y rencontre; d'y rechercher le glucose, ou de différencier un tel sirop des deux autres, ou bien encore qu'il s'agisse de titrer un vinaigre, d'y déceler les différentes falsifications?

En un mot, cet ouvrage, par la multitude de sujets qu'il embrasse, devient un véritable traité de chimie organique auquel s'ajoutent de nombreux sujets d'analyse quantitative, le tout appliqué à l'étude de la pharmacie galénique.

L'ouvrage est en outre accompagné de tables très-commodes donnant les documents suivants :

Équivalents, poids atomiques, chaleur spécifique, poids des gouttes de divers liquides, densité des mélanges d'eau et d'alcool, densité et poids des gaz et vapeurs, points de fusion, température d'ébullition, coefficients de solubilité de gaz, mélanges refrigérants, pouvoirs rotatoires.

L'Art de la Teinture. « El Arte del Tintorero; » par D. Jose Vallohnesta y Vendrell, ingénieur-industriel, ex-préparateur de M. Chevreul, à la manufacture des Gobelins, membre de l'Académie des sciences naturelles et arts, de l'Association des ingénieurs-industriels de Madrid et Barcelone. — 1 volume in-8°, 656 pages, avec 50 figures dans le texte. — Imprenta La Renaixensa, 13, Xucla, à Barcelone (1881).

LIBRAIRIE OCTAVE DOIN, 8, PLACE DE L'ODÉON

Étude anthropologique sur les Botocudos; par le docteur Marius Rey, ancien interne des Asiles d'aliénés de la Seine, in-8° de 95 pages, avec figures dans le texte et une belle planche lithographique hors texte. — Prix : 3 francs.

Manuel d'Histoire naturelle médicale; par J.-L. de Lanessan, professeur agrégé chargé du cours de zoologie à la Faculté de médecine de Paris. — 3e fascicule : (Fin de la botanique, table), 1 volume in-18 de 250 pages, avec 200 figures dans le texte. — 4e fascicule : (Zoologie, 1re partie), 1 volume in-18 de 200 pages, avec 180 figures dans le texte. — *La fin de la zoologie, qui terminera l'ouvrage, sera remise aux souscripteurs en avril 1881.* — L'ouvrage complet formera 2300 pages en 3 volumes, avec 1800 figures dans le texte. — Prix : 25 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

13742 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

470e Livraison. FÉVRIER Année 1881

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler leur abonnement pour 1881, afin de ne pas éprouver de retard dans la réception des numéros parus.

Dr Q.

SOMMAIRE

Sommaire

HYGIÈNE PUBLIQUE

LES ODEURS DE PARIS

RAPPORT DE M. AIMÉ GIRARD

En présence de l'émotion causée dans la population parisienne par des odeurs qui se sont répandues sur Paris pendant l'été de 1880, le Ministre de l'agriculture et du commerce, par arrêté en date du 28 septembre, a institué une Commission spéciale chargée de rechercher les causes de l'infection signalée dans le département de la Seine, et les moyens d'y porter un prompt remède.

Cette Commission est composée de :

MM. Girerd, sous-secrétaire d'État au ministère de l'agriculture et du commerce, président.
Pasteur, membre du comité consultatif des épizooties.
Sainte-Claire Deville, membre du comité consultatif des arts et manufactures.
Aimé Girard, membre du comité consultatif des arts et manufactures.
Wurtz, président du comité consultatif d'hygiène publique de France.
Gavarret, membre du comité consultatif d'hygiène publique de France.
Brouardel, membre du comité consultatif d'hygiène publique de France.
Debrisay, membre du comité consultatif d'hygiène publique de France.
Fauvel, inspecteur général des services sanitaires.
Schlœsing, professeur à l'Institut agronomique.
Paul Girard, directeur du commerce intérieur, membre des comités d'hygiène et des arts et manufactures.

M. Bérard, secrétaire du comité consultatif des arts et manufactures, a été attaché à la Commission en qualité de secrétaire.

La Commission ainsi constituée s'est aussitôt mise à l'œuvre. Une double tâche lui incombait : d'une part rechercher les causes d'infection et l'origine des odeurs répandues sur la ville, pendant l'été dernier ; et d'autre part, chercher le remède le plus prompt et le plus efficace à cette situation reconnue intolérable.

Dès le début, la Commission reconnut la nécessité de diviser son travail, et nomma deux sous-commissions.

La première, chargée de procéder à l'examen des faits relatifs aux égouts, fosses fixes et mobiles, se compose de MM. Wurtz, Dubrisay et Brouardel, rapporteur. Pour répondre à leur mission les membres de cette sous-commission ont fait, de concert avec l'autorité municipale, de fréquentes visites dans le réseau des égouts, et recueilli les éléments d'un rapport détaillé sur ce point.

Une seconde sous-commission, composée de MM. Schlœsing, Bérard, et Aimé Girard, rapporteur, est chargée de l'étude des faits concernant les dépotoirs et usines.

C'est au nom de cette sous-commission que M. Aimé Girard vient de soumettre à la Commission d'assainissement un rapport préliminaire, destiné à fournir à ses collègues les éléments d'une décision ultérieure sur l'état actuel des dépotoirs et usines qui entourent Paris, et sur les modifications à apporter au régime des établissements qui reçoivent ou manipulent les matières de vidanges.

Messieurs,

Les matières rebutantes qui forment le résidu excrémentitiel de l'alimentation humaine, et dont l'économie rurale exige la restitution au sol, ont été jusqu'ici pour leur transfor-

mation industrielle l'objet de traitements grossiers et barbares. Jusqu'ici, en effet, les grandes villes, et particulièrement la ville de Paris, se plaçant à un point de vue absolument faux, ont voulu chercher dans ces matières une source de revenu municipal, alors qu'elles n'y devaient voir qu'une occasion de dépense. Et de cette fausse situation il est résulté qu'au lieu de demander à la science et à la technologie des procédés qui fassent disparaître tous les inconvénients que le traitement de ces matières entraîne, les municipalités, préoccupées surtout des redevances, quelquefois exagérées, qu'on leur promettait, mais qu'on ne leur payait pas toujours, laissaient se perpétuer un état de choses en vérité déplorable.

L'infection qui s'est produite à Paris dans le cours de l'été de 1880, sous l'influence de conditions climatériques inusitées, aura eu cet avantage d'appeler cette attention de l'administration supérieure sur les inconvénients que cet état de choses présente, et de l'appeler à un tel degré que nous pouvons espérer voir naître, des études qu'elle a prescrites, une transformation complète de la situation actuelle.

Ces études, en effet, nous sommes autorisés à les poursuivre dans des conditions exceptionnellement favorables. En nous confiant le soin de rechercher si les établissements qui reçoivent ou manipulent les matières de vidanges constituent une incommodité grave pour la population du département de la Seine, et de rechercher aussi quelle amélioration il serait possible d'apporter à leur fonctionnement, M. le Ministre de l'agriculture et du commerce nous a demandé, sans réserves, un avis scientifique et technique. Il ne nous a pas imposé d'enfermer nos propositions dans les limites de la législation actuelle, ainsi que sont obligés de le faire les conseils d'hygiène et de salubrité publiques; il nous a autorisés à franchir ces limites, et la même liberté a été laissée à nos investigations au point de vue de l'étude des procédés qui actuellement constituent des propriétés privées, au point de vue enfin des dépenses que pourraient entraîner des modifications au régime actuel que nous jugerions utile de soumettre à son appréciation.

Ces conditions particulières, je les ai toujours eues présentes à l'esprit en préparant ce rapport préliminaire, et c'est en me conformant à la pensée même qui a déterminé l'institution de la Commission d'assainissement, que je soumettrai tout à l'heure comme bases à ses délibérations un ensemble de mesures énergiques qui, je le crois, sont de nature à faire disparaître les inconvénients graves dont souffre, dans certaines circonstances, la population parisienne, dont souffre presque continûment une partie notable du département de la Seine et même des départements voisins.

A la première séance qu'elle a tenue le 30 septembre dernier, la Commission m'a demandé, en dehors des points spéciaux sur lesquels je jugerais utile d'appeler l'attention, d'élucider les cinq points suivants :

1° S'est-il produit dans le régime des matières de vidanges quelque fait nouveau de nature à expliquer les plaintes?

2° La quantité de matières de vidanges qui a été déversée pendant ces derniers mois dans les dépotoirs à l'air libre est-elle plus considérable que par le passé?

3° Quelles sont les causes d'infection provenant de ces dépotoirs et de ces usines?

4° Les usines qui élaborent les matières de vidanges se conforment-elles aux conditions qui leur ont été imposées?

5° Y aurait-il lieu de leur imposer des conditions nouvelles de nature à sauvegarder les intérêts de la salubrité publique?

J'examinerai successivement et séparément ces cinq questions. Pour les élucider cependant, je serai quelquefois obligé de combiner ensemble diverses parties de chacune d'elles.

La première des questions que la Commission m'a fait l'honneur de me poser me conduit tout naturellement à l'obligation de lui présenter un exposé sommaire du régime sous lequel vivent actuellement les établissements qui reçoivent et traitent les matières de

vidanges. C'est seulement, en effet, après lui avoir fait connaître ce régime que je pourrai rechercher si quelque fait nouveau s'y est produit qui soit de nature à expliquer les plaintes qui se sont fait entendre cette année.

Le régime industriel des matières de vidanges récoltées à Paris se présente dans le département de la Seine sous deux aspects différents : d'un côté, l'on rencontre des dépotoirs à l'air libre ou en plein air, d'un autre, des usines.

Le nombre des établissements de l'une et de l'autre sorte que compte le département, en y comprenant le grand établissement municipal de Bondy, et laissant de côté un dépotoir à l'air libre dont l'autorisation est périmée, est de vingt-cinq. Parmi ces établissements figurent quatorze dépotoirs à l'air libre, huit dépotoirs avec usine annexée, et enfin deux usines sans dépotoir.

Tous ces établissements se trouvent irrégulièrement répartis autour de Paris dans les limites de sa banlieue ; il en est à l'Est : à Bondy, à Bobigny, à Drancy, etc. ; il en est au Nord : à Aubervilliers, à Saint-Denis, etc. ; il en est à l'Ouest : à Courbevoie, à Nanterre, etc. ; il en est enfin au Sud : à Arcueil, à Gentilly, à Thiais, à Maisons-Alfort, etc.

A l'exception de l'un d'eux dont l'existence est antérieure à 1810, à l'exception de l'établissement municipal de Bondy, dont la création remonte à 1817, tous ont une origine relativement récente. Aux deux établissements que je viens d'indiquer, en effet, quatre seulement étaient venus se joindre en 1850, neuf s'y sont joints de 1850 à 1870, neuf également depuis 1870 jusqu'à 1880.

Mais il ne faut pas s'y tromper, c'est de 1870 seulement que date l'importance réelle de ces établissements. Jusqu'à cette époque, en effet, c'est simplement à recevoir les matières récoltées dans la banlieue de Paris qu'ils étaient généralement, et sauf de rares exceptions, destinés ; c'est vers le dépotoir municipal de Bondy que les matières excrémentitielles de la grande ville étaient dirigées. Le résultat n'en était pas meilleur, mais on le voyait moins. Et c'est seulement en 1870 que la compagnie fermière de l'établissement municipal de Bondy ayant refusé les conditions qui lui étaient faites pour le renouvellement de son bail, on la vit, comme aussi les industriels concurrents, acquérir et transformer les petits dépotoirs jusqu'alors insignifiants qui existaient autour de Paris, et même, à côté de ces établissements, en créer de nouveaux.

Pour bien faire comprendre le régime des divers établissements dont je viens d'indiquer l'époque de formation ou de transformation, je ne saurais éviter de reprendre les choses d'un peu haut, je ne saurais éviter de dire comment on opérait autrefois à Montfaucon, puis à Bondy, pour ensuite indiquer de quelle façon on opère aujourd'hui, soit dans les dépotoirs à l'air libre, soit dans les usines, soit dans le grand établissement municipal.

C'est à l'Est de Paris, au lieu dit Montfaucon, là où s'étend aujourd'hui, dans le dix-neuvième arrondissement, le quartier du Combat, entre la rue de Meaux et le parc actuel des Buttes-Chaumont, que la voirie était située autrefois. Là étaient installés trois vastes bassins découverts et disposés en étage. Aux produits liquides que fournissait la vidange des fosses fixes et qui d'ailleurs, par suite de l'absence d'étanchéité de celle-ci, était faible, on n'attachait alors aucune importance : les matières solides seules, séchées à l'air après élimination de ces liquides, étaient utilisées à l'état de poudrette. Et voici comment le travail avait lieu.

Amenées au moyen de tonnes dans le bassin supérieur, les matières y étaient pendant quelque temps abandonnées au repos ; puis, les eaux, partiellement éclaircies, écoulées à travers les vannes levées de ce bassin dans les deux bassins inférieurs, où leur éclaircissement se continuait, pour enfin, cet éclaircissement achevé, être, à travers un égout circulant sous la rue Grange-aux-Belles et rejoignant la canalisation générale, rejetées dans la Seine. Il y a longtemps, on le voit, que le fleuve a commencé de perdre sa pureté.

Les choses restèrent en cet état jusqu'en 1817. A cette époque, les habitations parisiennes commençant à se rapprocher de la voirie de Montfaucon, on chercha à diminuer les inconvénients que celle-ci présentait, et l'on décida de créer à l'entrée de la forêt de Bondy un vaste dépotoir destiné à recevoir exclusivement le produit des fosses mobiles,

Montfaucon devant continuer à recevoir le produit des fosses fixes. Un service de batellerie organisé sur le canal de l'Ourcq rendit facile le transport à Bondy des tonnes mêmes dans lesquelles les matières avaient été emmagasinées.

Pendant près de trente ans, ce régime ne subit aucune modification. A l'état de choses précédent il n'apportait qu'un remède insignifiant ; d'une part, en effet, on voyait avec les constructions nouvelles augmenter le nombre des fosses fixes, et par suite la masse des matières portées à Montfaucon ; d'une autre, chaque jour, autour et au delà du mur d'octroi, la population devenait plus dense, et les plaintes plus vives, naturellement. Bientôt les souffrances des habitans voisins de Mantfaucon devenant intolérables, la suppression de la voirie fut décidée, et l'on entreprit de donner à l'établissement de Bondy une organisation telle qu'il pût dorénavant recevoir non-seulement le produit des fosses mobiles, mais encore celui des fosses fixes.

Près de l'endroit où le dépotage avait eu lieu jusqu'alors, on érigea une petite usine, fort bien installée d'ailleurs, que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de dépotoir de la Villette, et qu'au moyen d'une conduite en fonte de $0^{m}.30$ de diamètre, se développant le long du canal de l'Ourcq, on mit en communication avec l'établissement de Bondy. Sur le terrain distrait de la forêt, on creusa huit bassins mesurant chacun un hectare environ, et 80,000 mètres superficiels par conséquent furent destinés à recevoir en plein air les matières des fosses fixes dépotées à la Villette. Refoulées par des pompes installées à l'usine, ces matières devaient à Bondy être directement reçues par les bassins dont il vient d'être question, pour là être abandonnées à la décantation.

C'est en 1849 que ce nouveau système fut mis en vigueur : le dépotoir de Montfaucon fut fermé, et le dépôt de matières pâteuses que ses trois bassins contenaient transformé peu à peu en poudrette. A partir de ce moment, l'établissement de Bondy commença de fonctionner ; depuis et jusqu'en 1870 son fonclionnement ne subit aucun changement important.

Le régime auquel les matières de vidanges étaient alors soumises était le suivant. A Bondy, comme précédemment à Montfaucon, était établi un fermier de la ville, payant à celle-ci par mètre cube dépoté et envoyé à travers la conduite ou amené par bateau, une redevance déterminée. Ce fermier, ce furent d'abord la compagnie Boursault, puis la compagnie Houdart, à laquelle, en 1853, succéda la compagnie Richer.

Ouvert librement à tous les entrepreneurs de vidanges, le dépotoir de la Villette recevait les matières que ceux-ci récoltaient dans la ville ; mais à la condition que de leur récolte il ne serait rien distrait et que rien n'en serait porté à d'autres dépotoirs. De cette obligation résultait à cette époque ce fait important à noter : que les dépotoirs environnant Paris ne recevaient qu'une partie insignifiante des matières de vidanges que la ville produisait, et qu'en réalité c'est vers l'établissement de Bondy exclusivement que la presque totalité de ces matières était dirigée.

Ces quantités étaient dès lors considérables : de 1850 à 1860, elles ont été en moyenne de 250,000 mètres cubes environ par an, soit pour 300 jours de travail (il n'y a pas d'opération de vidanges dans la nuit du dimanche au lundi), 800 à 850 mètres cubes par jour ; de 1860 à 1865, elles ont été en moyenne de 350,000 mètres cubes par an, soit près de 1,200 mètres cubes par jour ; de 1865 à 1870, enfin, elles se sont rapidement élevées jusqu'à 600,000 mètres cubes par an, soit 2,000 mètres par jour.

A leur arrivée à Bondy, ces matières étaient alors dirigées vers les huit bassins destinés à les recevoir, et qui, disposés en deux jeux de surfaces étagées. permettaient au moyen de vannes le libre écoulement des eaux d'un bassin au bassin inférieur.

A l'origine, le traitement de ces eaux était fort simple ; les sels ammoniacaux, dont l'agriculture ne faisait que commencer à apprécier les qualités, étaient loin d'être recherchés comme il le sont aujourd'hui : aussi la production en était-elle limitée à Bondy. L'installation créée à Montfaucon pour cette fabrication par MM. Jacquemart et Figuera y avait, il est vrai, été transportée ; vers 1850 et jusqu'à 1861, elle avait continué d'y fonctionner dans les mêmes conditions qu'à Montfaucon, c'est-à-dire dans des conditions fort modestes : c'est de la fabrication de la poudrette, en effet, que l'on se préoccupait sur-

tout à cette époque. C'est seulement il y a vingt ans, vers 1862, que la fabrication des sels ammoniacaux commença de prendre à Bondy une importance notable. Trois colonnes du système Marguerite y furent installées, et peu à peu on vit, grâce à l'emploi de ces colonnes, cette fabrication grandir, tout en restant cependant hors de proportion avec les masses considérables de matières envoyées chaque jour au dépotoir. C'est ainsi que dans les années les plus prospères de cette industrie, de 1865 à 1870, alors que les arrivages s'élevaient à 2,000 mètres cubes par jour, on a vu la compagnie Richer n'utiliser pour sa production de sels ammoniacaux que 700 mètres cubes environ, c'est-à-dire le tiers des eaux vannes quotidiennement reçues.

Les liquides dont peu à peu les bassins se remplissaient dépassaient par conséquent dans d'énormes proportions les besoins de la fabrication. Dès lors, c'était chose nécessaire que de les évacuer; c'est à quoi l'on ne manquait pas. Au niveau le plus bas des bassins, était installée une pompe qui, prenant les eaux décantées, les eaux vannes, les refoulait dans une deuxième conduite, dite conduite de retour, qui, s'allongeant parallèlement à la première, sur les bords du canal, s'en venait enfin à Pantin déboucher dans un égout voûté, qui de là rejoignant la ville de Saint-Denis, les amenait définitivement en Seine. Le système suivi à Montfaucon n'était pas changé, on le voit; il subsiste encore aujourd'hui, je le montrerai tout à l'heure, pire encore quelquefois, et par cette cause, n'y en eût-il point d'autre, l'établissement de Bondy doit être condamné.

Quant aux matières boueuses déposées au fond des bassins, elles étaient, après quelque temps d'égouttage, enlevées à la bêche, étalées en plein aïr sur le sol des plans ou séchoirs dont les bassins sont entourés, plans ou séchoirs dont l'étendue, égale à celle des bassins, n'est pas moindre de huit hectares environ. Et là, par une lente dessiccation, ces matières se transformaient peu à peu en poudrette.

Tel a été sans changement notable, depuis 1849 jusqu'à 1870, le régime des matières de vidanges à Paris. Mais, à partir de cette époque, on voit ce régime subir une modification profonde.

Le 1er janvier 1870, la compagnie Richer, précédemment fermière de l'établissement de Bondy, moyennant une redevance de 80 centimes par mètre cube de matière, voyant son bail prendre fin, abandonnait l'établissement, et toute fabrication d'engrais y était interrompue. Cette interruption dans l'occupation de l'établissement de Bondy devait se prolonger pendant plus de deux ans, et pendant une bonne partie de cette interruption on devait voir la ville de Paris, recevant au dépotoir de la Villette 587,000 mètres cubes en 1870, 354,000 mètres cubes en 1871, ne pas même envoyer ces matières à Bondy pour les soumettre à la décantation, mais les faire brusquement bifurquer à Pantin, pour de là en nature, tout venant, les diriger vers la Seine.

Cependant, le conseil municipal de Paris, préoccupé de cette déplorable situation, se décida, au mois de juin 1872, à mettre en adjudication le bail de l'établissement de Bondy. Les résultats de cette adjudication sont trop connus pour que j'y insiste : chacun se souvient de ce prix fabuleux de 6 fr. 07 c. par mètre cube qu'une compagnie s'offrit alors de payer, prix dont l'exagération aurait dû pourtant servir d'avertissement; chacun se souvient du désastre financier qui s'ensuivit. Depuis cette époque, l'établissement de Bondy n'a plus, on peut le dire, été l'objet d'aucune exploitation régulière. Plusieurs compagnies s'y sont succédé à des conditions diverses, qui n'ont jamais fait que tenter l'application de procédés variés, mais dont aucune n'a jamais fait des matières envoyées de Paris un traitement général.

Pendant ce temps, cependant, le dépotoir de la Villette continuait à fonctionner. Les matières avaient cessé d'être dirigées en nature vers la Seine, elles venaient comme autrefois à Bondy se décanter; puis, une fois décantées, elle reprenaient, par la conduite de retour, le chemin du fleuve, tandis que, l'arrivage continuant sans cesse, les liquides étant toujours exportés, les dépôts pâteux allaient sur le fond des bassins s'accumulant et s'accumulant encore.

C'est en cette situation que nous retrouvons aujourd'hui l'établissement de Bondy. En huit années, près de 4 millions de mètres cubes de matières de vidanges ont traversé

ses bassins; les eaux vannes provenant de ces 4 millions de mètres cubes ont été, pour la plus grande partie, évacuées en Seine, et la plus grande partie de la matière solide qu'ils contenaient en suspension gît à l'état pâteux dans ces bassins, où elle forme un vaste et immonde cloaque dont le volume dépassait déjà 100,000 mètres cubes en 1877. C'est ce dépôt qu'en langage administratif on appelle le stock de Bondy.

Cependant les quantités de matières versées au dépotoir de la Villette étaient loin, à partir de 1872, de représenter la totalité des produits de la vidange parisienne. Obligée d'abandonner l'établissement de Bondy, qu'elle avait exploité jusqu'alors, la compagnie Richer avait acquis aux environs de la ville différents dépotoirs auxquels aussitôt elle avait demandé l'autorisation d'annexer des fabriques de sulfate d'ammoniaque; et quelques mois après, ces usines étant installées, elle avait cessé de porter ses matières au dépotoir de la Villette. Plus tard, d'autres suivirent son exemple, et tout récemment enfin, en 1879, une compagnie nouvelle, dans laquelle étaient venus s'amalgamer presque toutes les entreprises parisiennes, enlevait au dépotoir de la Villette ses matières pour les traiter dans la grande usine qu'elle venait d'installer à Nanterre.

C'est au mois de février 1880 que cet historique du régime des matières de vidanges nous conduit. Jusqu'à ce moment, aucune plainte grave ne s'est élevée de l'intérieur de Paris contre les établissements qui en dehors de la ville manipulent ces matières. Depuis longtemps la banlieue en fait entendre d'énergiques; on ne les a pas entendues. Cependant les odeurs dont la ville doit souffrir cette année se sont déjà maintes et maintes fois produites; mais ces odeurs la population parisienne n'en connaît pas l'origine, elle n'a pas su les caractériser encore : l'année 1880 doit l'éclairer à ce sujet.

Voyons donc quel est, à ce moment, le mode de traitement auquel sont soumises les matières de vidanges.

En février, les quantités de matières versées au dépotoir de la Villette tombent de 15,000 à 8,000 mètres cubes; en mars, elles tombent à 1,292 mètres cubes, puis en avril à 1,260, soit environ 40 mètres cubes par jour. Un seul entrepreneur fait les frais de cet approvisionnement; la compagnie Richer, devenue compagnie Lesage, reçoit chaque jour dans ses établissements 1,200 mètres cubes environ, la Compagnie parisienne, 800 mètres cubes, les autres établissements, 200 à 250 mètres cubes au maximum.

Partout c'est de la même façon que ces 2,400 mètres cubes environ sont traités dans les établissements privés qui les reçoivent.

Les matières liquides extraites des fosses fixes à l'aide de pompes sont envoyées aux usines; les matières pâteuses: fonds de fosses ou rachèvements, fosses mobiles, diviseurs, sont portées aux dépotoirs à l'air libre.

Suivons les uns et les autres dans ces établissements, et tout d'abord occupons-nous des dépotoirs à l'air libre. Le spectacle qu'ils nous offriront est repoussant; à l'arrivée au dépotoir, dans un atelier généralement en planches, largement ouvert, quelquefois sous un simple hangar, les tonneaux d'arrivage sont débardés. Si la matière est suffisamment liquide, elle tombe et coule à travers une grille vers le bassin qui doit la recevoir; souvent cet écoulement est difficile; l'ouvrier s'aide d'un crochet, quelquefois de la main; autour de lui se répand une odeur fétide, nauséabonde, où le sulfhydrate d'ammoniaque prédomine. Reçues dans des bassins quelquefois d'assez grande superficie, d'autres fois au contraire longs, étroits et fermés par des murs en terre absorbante, ces matières sont abandonnées au contact de l'air, dégageant librement, sous l'influence de la chaleur, des dépressions atmosphériques, etc., une odeur abominable qui, pour peu que l'établissement soit étendu, se répand à de grandes distances.

Peu à peu avec le temps l'état de la matière se modifie; à la surface remonte, poussé par les gaz de la fermentation, une sorte de chapeau auquel en langage de métier on donne le nom de ciel, tandis qu'au-dessous de ce chapeau, la grande masse se décante, abandonnant un dépôt pâteux au-dessus duquel, interposée entre le ciel et le dépôt lui-même, s'étend une couche plus ou moins épaisse d'eau infecte. Puis, lorsque la séparation est complète, le ciel est enlevé, mis au séchage, et l'eau surnageant le dépôt évacuée par une saignée faite au bassin. Cette eau, chargée en sels ammoniacaux, on s'efforce de

la vendre aux cultivateurs voisins; mais quand ils la refusent, ou quand la quantité en est excessive, il faut la laisser écouler sur les terres voisines, à travers les fossés, etc.

Quand enfin, sur le fond du bassin, la matière a pris une densité suffisante, on l'enlève à la bêche, on l'étale sur le sol, et là on la laisse sécher. Mais la dessiccation en est difficile, et fréquemment il la faut ouvrir à la bêche, à la charrue quelquefois, de manière à renouveler les surfaces d'où doivent se dégager l'eau d'une part, les produits odorants d'une autre.

Lorsque enfin la dessiccation est complète, que la matière est devenue pulvérulente, c'est un engrais commercial, c'est de la poudrette.

Le procédé que je viens de décrire a été longtemps le seul employé pour le traitement des matières de vidanges. Il est inutile d'insister sur ce qu'il présente d'odieux et de barbare. Ce serait cependant le seul en pratique aujourd'hui encore si l'initiative privée, si l'industrie n'avaient cherché à y introduire les modifications dont depuis longtemps les administrations, les municipalités auraient dû poursuivre la réalisation. Insuffisantes encore, ces modifications n'en constituent pas moins, malgré leur imperfection très-réelle, une amélioration sensible sur l'ancien état de choses. Ces modifications, ce sont celles qui ont résulté du développement donné à la fabrication du sulfate d'ammoniaque. A ce développement, en effet, correspond la création d'usines importantes dont la surveillance est plus facile, dont les procédés sont moins grossiers et peuvent être perfectionnés de telle façon que leur mise en pratique fasse disparaître toutes les incommodités qui, actuellement encore, sont attachées à la transformation des matières de vidanges en engrais.

Parmi ces usines, dont le nombre, aux environs de Paris, en y comprenant l'établissement de Bondy, est de dix, dont quatre appartiennent à la compagnie Lesage, une à la compagnie Parisienne, une à la compagnie Urbaine, les trois autres à différents industriels, il en faut distinguer de deux sortes. Sept d'entre elles, recevant directement les matières extraites des fosses fixes par la pompe, se proposent, d'une part, de transformer les liquides en sulfate d'ammoniaque par la distillation et la saturation au moyen de l'acide sulfurique; d'une autre, de dessécher les dépôts laissés par ces liquides au moyen de la chaleur artificielle, après les avoir acidifiés en général, de manière à en faire une poudrette riche. Les trois autres établissements, ne recevant pas directement les matières, doivent borner leurs opérations à la fabrication du sulfate d'ammoniaque.

Conduites dans des bassins de dépôt qui doivent être clos et couverts, mais qui souvent le sont d'une façon imparfaite, les matières infectes qu'ont amenées les bateaux ou les tonnes sont abandonnées au repos; puis, lorsqu'elles ont été éclaircies, passées dans de grandes colonnes en fonte chauffées à la vapeur. Dans ces colonnes s'élèvent de plateau en plateau les composés ammoniacaux volatils qui, se concentrant peu à peu, viennent enfin au sommet de l'appareil s'échapper, n'emportant plus avec eux qu'une petite quantité d'eau, pour de là se présenter à l'action de l'acide sulfurique qui doit les transforme en sulfate.

Du fait de cette saturation se dégagent alors des composés volatils et odorants que le manufacturier doit absolument détruire, en obligeant les gaz qui s'échappent des bacs de saturation à traverser les foyers destinés au chauffage des générateurs de l'usine. C'est là, comme nous le verrons tout à l'heure, une opération qui présente des difficultés particulières, et l'on voit trop souvent, soit par suite de ces difficultés, soit à cause de la négligence du manufacturier, ces produits odorants s'échapper au sommet de la cheminée de l'usine et aller quelquefois à de grandes distances causer une incommodité grave.

Des colonnes enfin s'écoulent, après avoir abandonné les sels ammoniacaux qu'ils contenaient, les liquides qui, de haut en bas, les ont traversées en s'échauffant peu à peu. Infectes par suite du dégagement d'un grand nombre de produits volatils encore, ces eaux ne peuvent être évacuées qu'après avoir été refroidies; c'est à quoi l'on parvient dans les usines qui ne reçoivent que des eaux claires provenant des dépotoirs voisins, en les laissant refroidir dans des citernes closes; c'est à quoi l'on parvient dans les usines

qui reçoivent la matière tout venant, en utilisant la chaleur que ces eaux résiduaires emportent pour le séchage des matières pâteuses.

Etalées sur des plaques en fonte au-dessous desquelles ces eaux chaudes circulent en un courant continu, les matières pâteuses que l'on a préalablement acidifiées vont alors se desséchant peu à peu et dégageant, comme les liquides des bacs de saturation, des vapeurs acides et infectes qui, elles aussi, doivent aller sous les foyers des générateurs s'offrir à la combustion, mais qui, par suite de l'imperfection des appareils employés, n'y parviennent que rarement.

Tel était, au commencement de 1880, le régime des matières de vidanges à Paris, et j'ajoute aussitôt tel il est encore aujourd'hui. Aucun changement n'y a été introduit cette année qui soit de nature à justifier les plaintes qui se sont produites. Ces plaintes sont loin d'être vaines cependant; les dépotoirs à l'air libre et les usines ont concouru à les justifier; mais, je le répète, les causes qui rendent les uns et les autres incommodes à la population ne sont pas d'hier : elle existent depuis longtemps, et depuis longtemps aussi l'incommodité s'est produite. Mais ceux qu'elle atteignait n'avaient pas à ce sujet, au sujet surtout des odeurs que les usines dégagent, l'expérience qu'ils ont aujourd'hui. Les plaintes si vives auxquelles ont donné lieu l'usine de Nanterre et d'autres usines encore ont appelé l'attention des habitants de Paris sur des odeurs qu'ils connaissaient déjà, mais dont ils ne savaient pas préciser l'origine. Eclairés dorénavant, ils réclament avec juste raison que le traitement des matières de vidanges se poursuive dans des conditions telles qu'il cesse d'être pour la population du département de la Seine une incommodité insupportable.

La réponse à la deuxième question qui m'a été posée par la Commission est facile. Un seul changement, en effet, s'est produit au cours de l'année 1880 dans les proportions relatives de matières reçues par les usines et par les dépotoirs à l'air libre. Au mois de février, la compagnie Parisienne ouvrait son usine de Nanterre, et l'envoi à l'établissement de Bondy des matières que cette compagnie avait jusque-là portées au dépotoir de la Villette, l'émission en Seine par conséquent des eaux vannes, cessaient presque complétement. Le 18 mai de la même année, l'usine de Nanterre était fermée par ordre de l'administration supérieure, et toute introduction de matières nouvelles dans cette usine était formellement interdite. Privée du seul établissement qu'elle possédât en activité, la compagnie Parisienne dut alors faire reprendre à ses matières le chemin de Bondy, et par ricochet le chemin de la Seine, et l'on a vu alors les quantités de matières reçues au dépotoir de la Villette s'élever brusquement de 1,269 mètres en avril à 7,924 en mai, à 24,807 en juin, pour ne plus diminuer à partir de ce moment.

Telle a été la situation pendant tout cet été, telle est encore aujourd'hui la situation à Bondy. Chaque jour, on y reçoit environ un millier de mètres cubes, dont une faible partie est traitée dans différents ateliers d'essai, dont le reste, après décantation, est renvoyé en Seine.

Pour répondre à la troisième question que la Commission m'a posée : Quelles sont les causes d'infection provenant de ces dépotoirs et de ces usines? il me suffira de me référer à la description que j'ai précédemment donnée de ces établissements : à chaque pas, pour ainsi dire, les causes d'infection viendront nous frapper.

S'agit-il de dépotoirs à l'air libre? les causes d'infection inhérentes à la manipulation en plein air des matières de vidanges ont à peine besoin d'être rappelées. Qu'elles séjournent dans les bassins ou qu'elles soient étalées sur le sol, ces matières ne changent ni de nature ni de propriétés : elles sont ce qu'elles sont, et l'odeur repoussante qu'elles exhalent est connue. A la vérité, et alors qu'on les laisse en repos, cette exhalaison diminue; mais vient-on à les mettre en œuvre, aussitôt les surfaces nouvelles présentées à l'action de l'atmosphère deviennent le lieu de dégagements infects. Sous l'influence de la chaleur, d'ailleurs, et surtout des dépressions atmosphériques, on voit s'échapper en abondance de ces matières au repos les gaz fétides qu'elles retenaient enfermés ; entraînées dans l'un et l'autre cas par les vents, ces exhalaisons se répandent alors au loin, emportant peut-être quelques-uns de ces ferments dont les derniers travaux de M. Pasteur nous ont ap-

pris à redouter la vitalité, et deviennent ainsi pour les populations environnantes, quelquefois à des distances considérables, une grave incommodité à coup sûr, peut-être un danger.

S'agit-il des usines, les causes d'infection y sont aussi nettement définies. Ces causes, on les rencontre alors dans presque toutes les parties de l'établissement : les bassins de dépôt nous en présentent d'abord qui sont identiques à celles que présentent les dépotoirs à l'air libre; des matières emmagasinées dans ces dépôts se dégage, aussitôt leur mise en mouvement, se dégage aussi sous l'influence de la chaleur et des dépressions atmosphériques, l'odeur normale des matières excrémentielles, odeur dont le manufacturier doit, par les moyens que l'administration lui impose, empêcher l'expansion au dehors.

A cette odeur normale viennent bientôt s'ajouter les causes d'infection provenant du traitement même des matières : c'est d'abord l'odeur des composés volatils et acides que l'action de l'acide sulfurique met en liberté au moment de la saturatiou des produits ammoniacaux que les colonnes de distillation lui délivrent ; c'est ensuite l'odeur des composés volatils et acides encore qu'emportent les eaux résiduaires qui s'échappent au bas de ses colonnes, et c'est enfin, c'est surtout l'odeur des composés de toute nature, variables suivant le mode de travail suivi, que dégagent en se desséchant les matières pâteuses que laissent dans les bassins de décantation les liquides envoyés à la distillation et à la fabrication du sulfate d'ammoniaque.

Pour détruire les produits odorants variés et encore mal connus, dont le dégagement accompagne les diverses opérations industrielles que comporte le traitement des matières de vidanges, l'administration impose au manufacturier un ensemble de mesures sages et bien conçues que, jusqu'à présent, on avait pu considérer comme efficaces, mais qui, les faits actuels le démontrent, doivent être regardées comme insuffisantes, soit qu'en effet les moyens employés n'aient pas l'efficacité qu'on leur avait prêtée, soit que les conditions imposées soient trop difficiles à réaliser dans la pratique ou trop faciles à éluder par la négligence.

Examinons, en effet, comme nous y sommes conduits naturellement par la quatrième des questions que la commission m'a fait l'honneur de me poser, quelles sont ces conditions, et voyons en même temps si les manufacturiers les observent et même les peuvent observer.

Pour les dépotoirs à l'air libre, les conditions imposées sont d'une extrême simplicité, et il ne saurait en être autrement. Les bassins doivent être à parois solides, tels qu'ils ne puissent être déformés ou détériorés ; le sol des passages doit être disposé de façon que les eaux n'y puissent séjourner ; enfin, et c'est là le point capital, les matières des bassins doivent être désinfectées et maintenues constamment en état de désinfection.

De ces trois conditions, la première est souvent observée; mais si le but dans lequel elle a été imposée est d'empêcher que les liquides des bassins ne s'infiltrent à travers le sol, on doit reconnaître qu'elle n'est jamais remplie d'une façon suffisante. Jamais, en effet, et alors même qu'elles sont faites de maçonnerie, les parois des bassins ne présentent une imperméabilité complète, et toujours les bassins des dépotoirs à l'air libre sont, pour les nappes d'eau voisines, une cause de contamination. Il ne saurait, du reste, en être autrement; dans la plupart des cas, en effet, la filtration dans le sol est en réalité le seul moyen que le fabricant de poudrette ait à sa disposition pour se débarrasser des liquides qui encombrent son dépotoir.

De la deuxième de ces conditions, il est presque inutile de parler : disposer les passages des dépotoirs de telle façon que les eaux n'y puissent séjourner est probablement chose impossible, car, dans tous ces établissements, ces passages sont de véritables cloaques où séjourne l'eau infecte qui s'écoule des matières.

La troisième condition aurait certainement une efficacité sérieuse si la science connaissait pour les matières excrémentielles un désinfectant certain; mais jusqu'ici il n'en est rien. A la vérité, nous savons qu'en additionnant ces matières de sels métalliques, on

parvient à fixer et l'hydrogène sulfuré et les sels ammoniacaux odorants ; mais, il ne faut pas s'y tromper, parmi les produits infects que contiennent ces matières excrémentielles, celles que je viens de citer sont en réalité les moins redoutables : la première, parce qu'au contact de l'air elle s'oxyde rapidement ; les autres, parce que leur odeur est généralement faible. Ceux qu'il faut redouter surtout, ce sont ces produits dans lesquels des recherches récentes ont fait reconnaître quelques espèces chimiques définies, mais qui, mal connus ou inconnus encore, déterminent en réalité, par leur association, l'odeur caractéristique des matières de vidanges, odeur que votre rapporteur, pour en bien faire connaître la nature, s'est vu obligé, une fois déjà, et se voit obligé aujourd'hui encore de considérer, en associant deux expressions incompatibles, comme un parfum repoussant, mais comme un parfum spécial à ces matières.

Pour détruire les produits odorants de cette sorte, nous ne possédons aucun réactif certain, aucun réactif surtout que nous puissions utilement mélanger à la masse pâteuse tout entière ; en aucun cas donc la désinfection des matières mises aux bassins ne saurait être totale.

Mais, en réalité, elle est nulle dans presque tous les dépotoirs à l'air libre ; c'est dans un bien petit nombre de ces établissements, en effet, qu'on voit le manufacturier, obéissant aux prescriptions de l'administration, additionner les matières au moment du débardage soit de sulfate de fer, soit de cendres de Picardie. Presque toujours la condition est éludée, et c'est de sulfhydrate d'ammoniaque aussi bien que du parfum spécial que je désignais tout à l'heure que sont faites alors les odeurs repoussantes que dégagent et les matières au repos dans les bassins, et les matières qui, sur les bords de ces bassins, se dessèchent peu à peu et se transforment en poudrette.

Les conditions imposées aux usines sont plus nombreuses, mieux définies, et en général mieux exécutées. Déterminées par le conseil d'hygiène et de salubrité, approuvées par le comité consultatif des arts et manufactures, surveillées par un corps de fonctionnaires savants et distingués, celui des inspecteurs des établissements classés, ces conditions sont telles que pour faire des usines qui manipulent les matières de vidanges des établissements sans nocuité aucune, il suffit de les rendre plus précises et plus sévères encore.

A l'arrivée à l'usine, les matières doivent, au moyen de pompes et d'une tuyauterie étanche, être déversées et mises au repos dans des bassins imperméables construits en maçonnerie, clos et couverts. De ces bassins, elles ne peuvent être évacuées après décantation qu'à travers des conduites ou caniveaux fermés. Dans un certain nombre d'arrêtés d'autorisation, il est dit en outre que ces bassins pourront, si cela est reconnu nécessaire, être mis en communication avec les foyers des générateurs de l'usine, de façon à détruire par la combustion les gaz infects que les matières peuvent abandonner.

Exécutées partiellement, les conditions relatives aux bassins de dépôt ne le sont jamais en totalité ; la maçonnerie des bassins est toujours très-soignée, et ceux-ci peuvent être considérés comme fermés par des parois à peu près imperméables ; la circulation a toujours lieu au moyen de conduites fermées, et de ce côté tout est bien. Mais il en est tout autrement de la clôture et de la couverture des bassins ; celles-ci, en effet, et à très peu d'exceptions près, sont généralement illusoires. Tantôt c'est de planches simplement que les bassins sont couverts, tantôt la couverture en est faite en tuiles, non jointives, posées directement sur lattis. Dans les murs dont les parois sont faites s'ouvrent des baies que presque toujours on oublie de fermer. Tout, en un mot, est disposé de telle façon qu'à la moindre dépression atmosphérique les gaz infects que dégagent les matières de vidanges en fermentation puissent s'en échapper librement.

Au sortir des bassins des liquides décantés, les eaux vannes doivent, à travers une canalisation close, être conduite au sommet des colonnes de distillation ; et, de ces colonnes, les produits volatils doivent à leur tour être dirigés vers des bacs de saturation hermétiquement couverts. Dans toutes les usines, cette condition est généralement bien remplie. Nous n'y connaissons que deux exceptions ; c'est à l'établissement municipal de Bondy que nous avons rencontré la première. Dans cet établissement, en effet, nous avons

vu une compagnie nouvellement autorisée, *de plano*, sans enquête, par l'administration municipale, exécuter à vase ouvert la saturation des produits volatils par l'acide sulfurique. Une autre usine, paraît-il, opérant de la même façon, vient d'être tout récemment signalée à M. le Préfet de police par l'un des inspecteurs. Nous n'avons pas besoin d'insister sur les graves inconvénients qu'entraine cette manière de faire.

Des bacs de saturation, en effet, se dégagent en abondance, comme je l'ai tout à l'heure indiqué, des produits volatils infects parmi lesquels figurent l'acide sulfhydrique, certains acides organiques : acétique, butyrique, etc., enfin, ces composés mal définis qui imposent aux matières de vidanges, et surtout aux matières chauffées, l'odeur repoussante qui les caractérise. Pour détruire ces produits odorants et volatils, les usines doivent, et c'est là l'obligation principale à laquelle les soumet l'autorisation qui leur est accordée, les conduire par une canalisation couverte sous les foyers des générateurs pour y être brûlés et transformés en produits sans odeur.

Cette condition capitale, quelques manufacturiers apportent à la remplir un soin extrême; d'autres, au contraire, ne prennent pas les précautions nécessaires pour que l'effet espéré par l'administration soit réalisé. Souvent les carneaux qui doivent amener les gaz sous les grilles des foyers sont obstrués par les cendres et le tirage cesse de se produire. D'autres fois, on voit le courant gazeux, contrarié sur sa route par des tentatives de condensation mal dirigées, se ralentir et même s'arrêter. En maintes circonstances, en un mot, gaz et vapeurs, au lieu de venir se présenter à la combustion, sont refoulés par l'absence de tirage à travers les couvertures des bacs de saturation, comme aussi à travers les orifices dont les parois des carneaux peuvent être accidentellement percées.

Ces faits, MM. les inspecteurs des établissements classés les ont à maintes reprises signalés à l'administration, et à maintes reprises celle-ci s'est efforcée de les faire cesser. Elle y a quelquefois réussi, plus souvent elle y a échoué. La surveillance des établissements classés par le service de l'inspection ne saurait, en effet, avoir lieu tous les jours et à toutes les heures, elle est forcément intermittente. Les vingt-cinq dépotoirs et usines qui reçoivent ou manipulent les matières de vidange dans le département de la Seine ne représentent qu'une infime proportion des établissements dont la surveillance est confiée à ce service. Les inspecteurs sont au nombre de sept seulement et le nombre des établissements classés est, dans le département de la Seine, de cinq mille environ. De là résulte que telle mesure prescrite aujourd'hui par l'administration sera peut-être exécutée demain, mais ne le sera peut-être plus la semaine prochaine, lorsque l'impression causée par l'intervention administrative se sera effacée.

Pour rendre cette surveillance absolument efficace, il est, je crois, nécessaire, et je l'indiquerai à la fin de ce rapport, de recourir à des mesures nouvelles.

Les gaz et les vapeurs infects qui se dégagent des bacs de saturation ne sont pas les seuls que fournisse la distillation des eaux vannes : à la base des colonnes s'échappent, une fois la distillation achevée, des eaux résiduaires bouillantes qui elles aussi peuvent, si les précautions convenables ne sont prises, constituer une cause grave d'infection.

Chaudes à 100 degrés, ces eaux résiduaires, à la sortie des colonnes, dégagent en abondance des vapeurs toujours acides et dans lesquelles figurent des produits volatils qui, en apparence du moins (la question n'est pas scientifiquement résolue), semblent identiques à ceux qui se dégagent des bacs de saturation. Pour éviter l'infection que ces eaux chaudes déterminent, la seule condition imposée aux manufacturiers est celle qui consiste à ne les émettre dans les égouts ou les cours d'eau qu'après les avoir laissées refroidir. Ce refroidissement, on l'obtient dans les usines qui sèchent les matières solides, en utilisant pour chauffer et dessécher ces matières la chaleur que les eaux résiduaires emportent au sortir de la colonne. Là où cette dessiccation n'a pas lieu, le refroidissement s'obtient en laissant séjourner les eaux dans les citernes qui doivent être closes et couvertes.

Dans le premier cas, et si le refroidissement est complet avant l'émission, aucune odeur ne se manifeste d'habitude; dans le second, un inconvénient semblable à celui que nous avons signalé à propos des bassins de dépôt se produit. La couverture des citernes de refroidissement est souvent illusoire, et quelquefois on la voit faite simplement de

planches toutes gondolées, à travers lesquelles les vapeurs infectes se dégagent en liberté.

Quant à la dessiccation des matières sèches soit par la chaleur des eaux résiduaires, soit par les chaleurs perdues de l'usine, on la voit le plus souvent se poursuivre dans des conditions fâcheuses. D'après les prescriptions de l'administration, les séchoirs où cette dessiccation a lieu doivent être clos et couverts. Ils le sont toujours, mais le plus souvent la couverture n'est en aucune façon hermétique. Établie à peu près dans les mêmes conditions que la couverture des bassins, elle laisse comme celle-ci, et bien mieux que celle-ci, échapper les vapeurs infectes que la dessiccation dégage ; comme celles qu'engendre la saturation des composés ammoniacaux, ces vapeurs infectes doivent, d'après ces prescriptions aussi, être dirigées vers les foyers de l'usine pour y être détruites par la combustion ; toujours le chemin qui doit les y conduire existe, mais souvent aussi les causes que j'ai précédemment signalées les arrêtent en chemin, et, comme les gaz des bacs de saturation, on les voit s'échapper à travers l'atmosphère.

En résumé, les conditions imposées par l'administration aux manufacturiers qui transforment dans leurs usines les matières de vidanges en sulfate d'ammoniaque et en poudrettes sont sages et bien conçues. Partout les mesures sont prises pour remplir ces conditions, mais c'est souvent d'après le texte, et non d'après l'esprit de la prescription, que ces mesures sont prises par les industriels, et souvent par suite le résultat cherché ne peut être obtenu.

Les faits que je viens d'exposer, le désir aussi de répondre à la cinquième question que la commission m'a fait l'honneur de me poser, me conduisent à examiner si les conditions que je viens de rappeler sont suffisantes, et s'il en est d'autres que l'on puisse imposer aux dépotoirs et aux usines.

En abordant cette dernière question, c'est pour moi un devoir encore que de rappeler les conditions dans lesquelles M. le Ministre de l'agriculture et du commerce a placé la commission au sujst des propositions qu'elle jugerait convenable de lui faire. La commission, nous ne devons pas l'oublier, n'a à se préoccuper ni des règlements actuels, ni des procédés particuliers, ni des dépenses que ces propositions entraînent. Entièrement libre de ses mouvements, elle peut, et c'est ce que je lui propose de faire, laisser de côté toute demi-mesure et n'indiquer à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce que des solutions radicales.

En me plaçant à ce point de vue, je n'hésiterai pas à proposer à la commission que les dépotoirs à l'air libre doivent, et d'une façon absolue, disparaître. Au fonctionnement de ces dépotoirs, en effet, il n'est aucune amélioration à apporter qui puisse en atténuer les inconvénients ; basé sur la dessiccation des matières pâteuses à l'air libre et à la température ordinaire, le travail de ces dépotoirs ne saurait en aucun cas être différent de ce qu'il est aujourd'hui. Quoi qu'on fasse, on n'empêchera jamais que les matières séjournant dans les bassins ou étendues pour y sécher n'exhalent et ne répandent au loin l'odeur fétide qui caractérise les matières de vidanges. A la vérité, l'addition de ces matières de produits désinfectants, comme les sels de fer, de zinc, etc., serait de nature à faire disparaître l'odeur de l'hydrogène sulfuré et des sels ammoniacaux ; mais, d'une part, c'est chose bien difficile que de vérifier à chaque instant si cette désinfection a été exécutée ; d'une autre, il ne faut pas oublier que s'il est aisé de fixer à l'état de produit inodore et le soufre et l'ammoniaque, c'est chose impossible jusqu'ici que d'amener à cet état ces produits mal définis, dont la présence donne aux matières de vidanges leur odeur caractéristique.

Ce n'est pas seulement aux dépotoirs particuliers que cette mesure devrait être appliquée, c'est également au grand dépotoir municipal de Bondy. Sa vaste étendue, la masse énorme de matières qu'il contient le rendent plus dangereux et plus incommode que les autres ; exempt, d'ailleurs, du contrôle de la préfecture de police, il est plus que tout autre sujet, par les procédés qu'on y emploie ou dont on y tente l'application, à devenir une gêne pour les populations du département de la Seine, et même de la partie septentrionale de Paris.

Ce serait, d'ailleurs, une erreur que de se préoccuper des services que cet établissement peut être appelé à rendre en cas de chômage ou de fermeture des établissements particuliers, ce serait une erreur, en un mot, que d'y voir un exutoire en cas d'accident. Les accidents du genre de ceux auxquels je fais allusion se sont, à plusieurs reprises, produits dans ces dernières années, et l'on a vu que l'exutoire alors n'était pas l'établissement de Bondy, c'était en réalité le lit de la Seine.

A cette suppression du dépotoir municipal de Bondy, suppression que les ingénieurs de la Ville eux-mêmes désirent depuis longtemps, si nos renseignements sont exacts, devrait nécessairement correspondre la transformation en engrais sec à bref délai et sans préoccupation de bénéfices à réaliser, des matières pâteuses qui en ce moment sont accumulées dans ses bassins, et dont le volume, dès 1877, dépassait 100,000 mètres cubes.

C'est d'un tout autre point de vue qu'il convient d'envisager la situation des usines où les matières de vidanges sont actuellement transformées en sulfate d'ammoniaque par la distillation et en poudrette par la dessiccation à la chaleur artificielle. Ces usines, ce n'est pas à les supprimer qu'il faut tendre, c'est à les perfectionner et à en faire des établissements dont les opérations ne présentent plus pour les populations aucune incommodité. En tout état de cause, c'eût été chose nécessaire qu'un semblable perfectionnement, mais cette nécessité s'impose davantage encore à partir du moment où la suppression des dépotoirs à l'air libre aura rendu impossible la dessiccation des matières pâteuses et leur transformation en poudrette à la température ordinaire.

Le but que je viens d'indiquer peut-il être atteint? Pour ma part je n'apporte aucune hésitation à répondre affirmativement. L'industrie moderne nous offre maints et maints exemples de difficultés vaincues qui ne le cèdent en rien aux difficultés que la question actuelle présente; et des résultats obtenus en ces circonstances nous avons le droit de conclure à la possibilité d'en obtenir d'aussi satisfaisants du traitement des matières de vidanges.

Le principe suivant lequel les opérations doivent être conduites pour obtenir ces résultats a été depuis longtemps indiqué et même partiellement appliqué : c'est le principe du travail en vases clos. Et si les résultats fournis par son application ont été jusqu'ici incomplets, c'est à un défaut de précision et de sévérité dans cette application, non pas à l'inefficacité du principe lui-même, qu'il le faut attribuer.

C'est sur ce principe du travail en vases clos que dès 1872 le conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine faisait reposer quelques-unes des conditions qu'il imposait aux premières usines de la compagnie Lesage, et c'est pour récompenser l'application que cette compagnie en avait faite que l'Académie des sciences, en 1878, décernait à M. d'Hubert le prix fondé par Monthyon pour l'amélioration des arts insalubres.

De l'application partielle de ce principe au traitement des matières de vidanges résulte dès aujourd'hui une amélioration notable de l'ancien état de choses; de son application totale résultera certainement une amélioration complète de l'état actuel.

C'est ce que votre rapporteur indiquait dès le mois de mai de cette année, lorsque, dans un rapport fait au comité consultatif des arts et manufactures au sujet de l'usine de Nanterre, il posait comme condition à l'existence des usines de ce genre qu'elles fussent constituées par une ou plusieurs capacités étanches, communiquant toutes et sans exception, par appel d'air, avec un appareil de combustion assez puissant pour transformer en produits inodores les produits dégagés des matières au repos ou en travail.

C'est ce qu'indiquait encore au mois de septembre dernier notre collègue M. Sainte-Claire Deville lorsque, dans une Note adressée à l'Académie des sciences et à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce, il posait, avec sa grande autorité, comme condition au transport et au traitement des matières de vidanges, l'emploi exclusif de capacités métalliques hermétiquement closes.

C'est ce principe du travail en vases clos avec appel des gaz au moyen d'appareils mécaniques et propulsion dans un foyer spécial indépendant de la cheminée de l'usine que je propose à la commission d'appliquer dans son intégrité.

Pour en faire l'application, deux problèmes distincts sont à résoudre : capter les gaz

odorants d'abord, les détruire ensuite. C'est de leur captage que je m'occuperai en premier lieu.

De quelque façon que les usines soient disposées, et à cet égard toute latitude doit, à mon avis, être laissée aux industriels, les diverses capacités dans lesquelles les matières ou leurs dérivés sont exposés au contact de l'air, et les appareils dans lesquels ces matières sont traitées : ateliers de débardage, bassins de décantation, colonnes à distiller, bacs de saturation, bassines d'évaporation, séchoirs, magasins de poudrette, enfin, doivent être fermés et couverts par des parois réellement étanches. Je n'irai pas aussi loin que M. Sainte-Claire Deville, qui les voudrait voir tous fermés par des parois métalliques. Exiger semblable condition pour les bassins, les séchoirs, etc., serait, je crois, créer aux établissements dont nous nous occupons des difficultés peut-être insurmontables. D'autres matériaux, convenablement enduits, peuvent certainement assurer l'étanchéité de ces bassins ou ateliers.

Dans les parois de chacune des capacités ci-dessus indiquées ne doivent s'ouvrir que deux baies absolument : l'une pour l'entrée de l'air extérieur et assez grande, au besoin, pour assurer le passage des ouvriers de service; l'autre, petite, et destinée à la sortie de l'air contaminé, celle-ci débouchant directement et sans intermédiaire sur la conduite de départ des gaz et vapeurs odorants. Quant aux appareils, qui nécessairement sont à parois métalliques, leur clôture doit être hermétique et leur communication immédiate aussi avec la conduite de départ.

L'étanchéité des divers bassins ou ateliers dans lesquels les matières de vidanges ou leurs dérivés sont normalement ou accidentellement exposés à l'air, comme aussi, bien entendu, celle des appareils dans lesquels a lieu le traitement, étant ainsi assurée, ce devient chose nécessaire que d empêcher que les vapeurs infectes produites par les opérations industrielles, ou même simplement le mélange de l'air atmosphérique avec les gaz odorants que la matière dégage spontanément, ne s'échappent au dehors par un refoulement à travers l'orifice d'entrée.

C'est en appelant ces gaz par l'orifice de sortie qu'on y peut seulement parvenir; mais aussitôt la question se pose de savoir par quel procédé il convient de faire cet appel.

Pour les diverses capacités des usines auxquelles la condition de l'évacuation forcée est actuellement imposée, c'est la cheminée des générateurs qui, par son propre tirage, est chargée de le produire. C'est là, si je ne me trompe, une mauvaise solution; elle crée, en effet, entre la cheminée et les diverses capacités qu'il s'agit de purger, des rapports que contrarient, en maintes circonstances, les exigences de l'alimentation des foyers que cette cheminée actionne. Des deux missions qu'elle doit remplir par son tirage, l'une doit certainement être en souffrance à certains moments, et il n'est pas douteux que, soucieux surtout de tenir ses générateurs en pression, le chauffeur ne néglige souvent le travail bien secondaire, à ses yeux, du purgeage des capacités infectées.

A l'appel par la cheminée, c'est chose de beaucoup préférable que de substituer un appel à l'aide d'appareils spéciaux. En faisant usage de semblables engins, le manufacturier rencontrera d'ailleurs l'avantage de rester maître de l'importance de la dépression qu'il devra exercer sur l'atmosphère de ses ateliers et de ses appareils industriels, maître, par conséquent, de limiter les quantités d'air à l'aide desquelles il doit enlever, pour les diriger vers l'appareil de combustion, les gaz et les vapeurs odorants dont la destruction lui sera imposée.

Cet air contaminé par les gaz et les vapeurs odorants, c'est toujours par le feu qu'il faudra finalement le transformer en gaz inodore. Mais, avant que d'en venir à ce point, le manufacturier doit conserver la liberté de chercher à en réduire la proportion, de chercher à réduire, par conséquent, sa dépense en combustible, soit en condensant les buées, soit en soumettant gaz et vapeurs à l'action de tel réactif qu'il lui paraîtra utile d'employer. Poussés à la suite de ces condensations ou de ces désinfections dans une conduite générale, gaz et buées doivent enfin être amenés, non point comme le sont actuellement les buées des bacs de saturation ou des séchoirs, vers le foyer des généra-

teurs, mais vers un appareil de combustion spécial, entièrement indépendant de la cheminée de l'usine.

Ce serait une faiblesse, en effet, que de ne pas le reconnaître : la combustion des gaz odorants par les foyers des générateurs, sous l'influence du tirage produit par des cheminées de 50 mètres de hauteur, n'a pas donné les résultats qu'on en espérait, et la hauteur même de ces cheminées a souvent été une cause d'aggravation du mal produit.

Sous les foyers des générateurs, la combustion des gaz odorants est souvent incomplète : soit que, obéissant à la rapidité trop grande du tirage, ces gaz odorants les traversent trop vite, soit que, à certains moments, l'ouverture des portes d'un foyer, en interrompant brusquement l'appel de ces gaz, ne les fasse refluer en trop grande quantité dans le foyer voisin, soit toute autre cause, enfin, c'est chose certaine qu'en maintes circonstances les gaz s'échappent odorants encore au sommet de la cheminée; leur nocuité se trouve alors accrue par la hauteur même de l'appareil qui les débite. Il ne faut pas s'y tromper, en effet, ce n'est pas à l'état de gaz proprement dit que les produits volatils du traitement sont alors lancés dans l'atmosphère, c'est à l'état de vapeur globulaire, analogue à la vapeur d'eau dont les brouillards sont faits, incapable comme ces brouillards mêmes de se diffuser rapidement dans l'air ambiant, et susceptible, par conséquent, d'être transportée à de grandes distances.

Pour parer à cet inconvénient si grave, il convient, suivant moi, de renoncer pour l'industrie qui nous occupe à l'aide que peuvent offrir, dans d'autres circonstances, les hautes cheminées; il convient de recourir aux appareils spéciaux, mécaniques ou autres, dont j'ai tout à l'heure proposé l'emploi, et de diriger ainsi par propulsion les gaz odorants vers un appareil de combustion spécial également.

Sur la nature et la construction de cet appareil, je ne voudrais pas me prononcer : les uns le veulent constitué par un véritable foyer chargé de coke et de disposition spéciale; les autres préfèrent le composer de chambres de briques chauffées au rouge et analogues au four Siemens. C'est à l'expérience de décider entre les uns et les autres.

La généralité de la solution que j'ai l'honneur de soumettre à la Commission me dispense du soin d'examiner dans leurs détails les différentes phases du traitement des matières de vidanges (distillation des liquides, séchage, etc.). Il est désirable, d'ailleurs, qu'en dehors des conditions essentielles qui doivent assurer l'innocuité de cette industrie, la liberté la plus grande soit laissée au manufacturier. Il est cependant quelques points sur lesquels je crois devoir pendant un instant encore insister.

Les liquides produits par les divers procédés de condensation dont le manufacturier pourra tenter l'emploi, les eaux résiduaires des colonnes également seront nécessairement infectes, et, avant de les exporter hors de l'usine, il sera par conséquent indispensable qu'elles subissent une modification complète. C'est à quoi l'on pourra parvenir d'abord en les faisant refroidir à 30 degrés centigrades, ensuite en les additionnant d'un désinfectant approprié; la chaux, dans bien des cas, paraît devoir suffire à la production de ce résultat.

Des diverses opérations que le travail des matières de vidanges comporte, celle qui détermine les exhalaisons les plus fortes et les plus repoussantes est, à coup sûr, celle du séchage des matières pâteuses. Différents procédés peuvent être employés pour diminuer ces exhalaisons. Le premier qu'il convient de prescrire est celui qui consiste à additionner avant la dessiccation ces matières de sels métalliques en quantité suffisante pour fixer, d'une part, l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure; d'une autre, l'ammoniaque à l'état de sels non volatils à 100 degrés. Un autre procédé que pendant longtemps on a considéré comme sans valeur, mais auquel des essais récents, au contraire, semblent attribuer une efficacité sérieuse, est celui qui consiste à réduire dans une grande mesure, par la pression, le volume des matières pâteuses préalablement additionnées de certains réactifs, pour, après cette réduction de volume, dessécher rapidement les tourteaux obtenus. Il serait intéressant que ce procédé fût soumis à un examen attentif.

Enfin, et pour terminer, c'est chose indispensable, si l'on veut assurer l'exécution régulière des diverses conditions que je propose, que de rendre continue la surveillance ac-

tuellement intermittente de l'administration. C'est à quoi il serait aisé e parvenir au moyen d'appareils enregistrant la marche de l'appel et la température des gaz évacués. C'est chose indispensable également que de disposer sur toutes les conduites, bassins, etc., des regards qui, à tout moment, permettent de vérifier les conditions du travail et la nature des produits.

Telles sont, suivant moi, les conditions qui sont nécessaires et qui suffiraient pour faire disparaître les graves inconvénients dont s'accompagne actuellement le traitement des matières de vidanges dans le département de la Seine. Ces conditions, je me suis bien gardé d'indiquer les procédés pratiques à l'aide desquels on les peut réaliser; c'est aux ingénieurs compétents qu'il appartient de préciser ces procédés; c'est en faisant appel aux lumières de tous qu'il convient de les chercher.

L'institution d'un concours public par M. le ministre de l'agriculture et du commerce produirait, à cet égard, les meilleurs résultats, et de ce concours résulterait, à coup sûr, la publication de procédés et d'appareils qui, mis à la disposition des usines dans lesquelles les matières de vidanges sont transformées en engrais, en assureraient l'innocuité complète.

Mais, même en dehors de ce concours, ce serait chose éminemment utile que de chercher, par des essais entrepris sous les auspices de l'administration supérieure, à éclairer certains côtés de la question, que de chercher notamment à déterminer les circonstances les plus favorables, d'une part, à la réduction mécanique du volume des matières pâteuses; d'une autre, à la combustion des gaz odorants dans un foyer spécial.

Dans ces conditions, je me bornerai, en terminant ce rapport, à proposer comme base à vos délibérations le projet de résolution ci-dessous :

1° Les dépotoirs à l'air libre, y compris le dépotoir municipal de Bondy, doivent être absolument supprimés, et le stock de matières accumulé dans ce dernier établissement transformé en engrais sec à bref délai;

2° Tout dépôt et toute manipulation en plein air des matières de vidanges soit solides, soit liquides, doit être rigoureusement interdit;

3° Le dépôt et le traitement des matières de vidanges ne devront dorénavant avoir lieu que dans des usines soumises aux conditions ci-après indiquées :

4° Toutes les capacités (ateliers ou bassins) dans lesquelles les matières de vidanges ou leurs dérivés odorants sont exposés au contact de l'air, tous les appareils dans lesquels ces matières sont traitées doivent être couverts et clos au moyen de parois étanches. Chacune des capacités ci-dessus désignées ne doit comporter que deux ouvertures permanentes : l'une pour l'entrée de l'air extérieur, l'autre pour la sortie de l'air contaminé;

5° Chacune de ces capacités, comme aussi tous les appareils dans lesquels les matières sont traitées, doivent être, au moyen de conduites étanches, mises en communication avec des appareils d'appel, mécaniques ou autres, dont la marche est calculée de telle façon qu'en aucune circonstance les gaz ou les buées dégagés dans la capacité ou dans l'appareil ne puissent se répandre dans l'atmosphère;

6° Le traitement des matières de vidanges doit comprendre ou bien la dessiccation rapide de toutes les matières d'arrivage, au moyen de la chaleur artificielle, ou bien la dessiccation dans les mêmes conditions des matières solides seulement et la transformation des matières liquides en sels ammoniacaux;

7° Les matières portées à la dessiccation doivent, avant de subir cette opération, être additionnées d'une quantité d'agents désinfectants suffisante pour fixer à la fois l'hydrogène sulfuré et les sels ammoniacaux volatils à 100 degrés;

8° Toute circulation d'une capacité à l'autre doit avoir lieu à l'aide de pompes et par conduites fermées;

9° Les gaz et les buées, soit directement, soit après avoir été soumis à tel procédé de désinfection et de condensation que les manufacturiers jugeront à propos d'employer,

doivent être définitivement amenés par propulsion dans un appareil de combustion spécial, indépendant des foyers des générateurs et de la cheminée de l'usine. Les gaz ou buées doivent s'échapper de cet appareil de combustion par un carneau dont le débouché soit facile à atteindre. Ces gaz ou buées ne doivent, après avoir traversé l'appareil de combustion, posséder aucune odeur ;

10° Les eaux de condensation des buées, les eaux résiduaires des colonnes de distillation et les liquides analogues ne doivent être émis hors de l'usine qu'après avoir été désinfectés et refroidis à 30° centigrades ;

11° Des appareils enregistreurs indiqueront automatiquement la marche des appareils d'appel et la température des gaz à la sortie de l'appareil de combustion. Des regards seront disposés sur toutes les conduites et capacités de l'usine.

DES ÉCORCES DE COTO ET DE LEURS ÉLÉMENTS CARACTÉRISTIQUES

Par JUL. JOBST et O. HESSE.

(Extrait des *Annalen der Chemie*, t. LCXXXXIX.)

SUITE ET FIN. (Voir le numéro précédent.)

DIBROMODIBENZOYLEHYDROCOTONE

Nous avons dissous le dibenzoylehydrocotone dans l'acide acétique glacial, à une douce chaleur, et à cette solution nous avons ajouté du brome jusqu'à ce qu'il ne fût plus absorbé immédiatement. Il s'est produit une abondante cristallisation du produit bromé, que nous avons fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Ce produit est anhydre.

0gr.2493 de cette combinaison ont donné 0.4995 de CO^2 et 0.095 de H^2O.
0gr.2425 — — 0.132 de AgBr.

Le calcul établi sur ces chiffres conduit à la formule $C^{32}H^{30}Br^2O^8$.

	Exigé.		Trouvé.
C^{32}	384	54.70	54.68
H^{30}	30	4.27	4.23
Br^2	160	22.79	23.16
O^8	128	18.24	.....
	702	100.00	

Le dibrome benzoylehydrocotone forme des prismes blancs, délicats, fondant à 147 degrés (sans correction), facilement solubles dans l'alcool bouillant, l'acétone et l'éther, difficilement solubles dans ces liquides froids. Le chloroforme et l'acide acétique glacial le dissolvent peu, mais facilement quand on chauffe. Il n'est pas coloré, à chaud, par l'acide acétique étendu ; du moins, il n'est pas coloré en vert-bleu.

TÉTRABROMODIBENZOYLEHYDROCOTONE

Lorsque la substance qui vient d'être décrite est traitée en solution chloroformique, à une chaleur modérée, par un excès de brome, on obtient le tétrabrome dibenzoylehydrocotone qui reste à l'état cristallin pendant que la dissolution s'évapore. On dissout ce résidu dans l'alcool chaud, d'où il se sépare en grands cristaux octaédriques fondant à 84 degrés (sans correction).

0gr.2597 de cette substance ont donné 0.4285 de CO^2 et 0.079 de H^2O.
0gr.263 — — 0.2315 de AgBr.

	Calculé.		Trouvé.
C^{32}	384	44.65	45.00
H^{28}	28	3.27	3.37
Br^{4}	320	37.21	37.47
O^{8}	128	14.87	.....
	860	100.00	

Le tétrabrome dibenzoylehydrocotone se dissout facilement dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid, facilement dans le chloroforme et dans l'éther. L'acide nitrique concentré ne le colore pas en bleu et ne le dissout pas, à chaud.

HYDROCOTOÏNE

L'hydrocotoïne reste dans la lessive-mère résineuse de laquelle se sont séparées la paracotoïne, la leucotine, l'oxyleucotine et le dibenzoylehydrocotone. L'emploi de la lessive de soude étendue est le meilleur moyen de l'enlever à cette masse résineuse. Si, ensuite, on sature cette solution au moyen d'acide chlorhydrique, il se produit un précipité résineux, rose, que l'on dissout dans une petite quantité d'alcool bouillant. L'hydrocotoïne cristallise pendant le refroidissement de la solution alcoolique; on peut la purifier par cristallisation dans l'alcool étendu et chaud.

La solution alcoolique concentrée abandonne l'hydrocotoïne en grands prismes jaune pâle; la solution étendue le fournit sous forme d'aiguilles ténues, longues souvent de 5 centimètres et davantage. Ces aiguilles sont très-cassantes; elles se brisent généralement pendant qu'on les recueille. L'hydrocotoïne se dissout peu dans l'éther de pétrole, bien dans l'éther ordinaire et facilement surtout dans le chloroforme et dans l'acétone. La réaction est complétement neutre.

Quand on chauffe l'hydrocotoïne avec de la lessive de soude concentrée, l'hydrocotoïne fond sans se mélanger avec la lessive; elle ne se dissout que par addition d'eau, mai elle se reprécipite quand on ajoute de nouvelles quantités de lessive de soude saturée. L'hydrocotoïne se dissout également dans l'ammoniaque chaude; mais elle se sépare de nouveau, en grande partie, sous forme de cristaux, pendant le refroidissement de la solution.

La solution d'acétate de plomb produit dans la solution ammoniacale un précipité jaune, amorphe, qui se dissout et se décompose lorsqu'on lave à l'eau. Ce précipité répand, lorsqu'on le brûle, une odeur qui rappelle celle de la jacinthe.

Pour $p = 2$, $t = 15$ et $l = 220$, l'hydrocotoïne en solution alcoolique ne présente aucune déviation dans le polariscope.

Avec le perchlorure de fer, elle donne la même coloration rouge-brun foncé que la cotoïne et la dicotoïne.

L'acide nitrique concentré dissout l'hydrocotoïne à chaud, avec une couleur rouge sang. Pendant le refroidissement, il se sépare une résine rouge qui se dissout dans l'alcool avec une couleur rouge sang.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrocotoïne avec une couleur jaune foncé.

L'hydrocotoïne fond à 98 degrés; elle fond donc aussi dans l'eau bouillante, où elle se dissout un peu. Elle se sépare pendant le refroidissement de cette solution, après apparition d'un trouble laiteux, en petits prismes presque blancs.

La grande concordance qui existe entre plusieurs réactions de la cotoïne et de la substance en question nous avait fait supposer que cette dernière était une hydrocombinaison de la cotoïne; mais une étude plus approfondie a révélé que la composition de ladite substance est représentée par la formule $C^{15}H^{14}O^{4}$ et que, par conséquent, la relation pré sumée entre les deux corps n'existe pas. Néanmoins, nous croyons devoir conserver la désignation d'*hydrocotoïne*.

Voici les résultats qu'a fournis l'analyse de l'hydrocotoïne :

I. $0^{gr}.2638$ de substance desséchée à 90 degrés ont donné 0.6745 de CO^2 et 0.129 de H^2O.
II. $0^{gr}.2770$ desséchés dans l'exsiccateur ont donné 0.705 de CO^2 et 0.138 de H^2O.

	Exigé pour $C^{15}H^{14}O^4$.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{15}	180	69.38	69.69	69.41
H^{14}	14	5.42	5.43	5.53
O^4	64	25.20	.....	.....
	258	100.00		

La formule que nous avons proposée précédemment exige 69.42 pour 100 de C et 5.26 pour 100 de H.

MONOBROMEHYDROCOTOÏNE

L'hydrocotoïne, en solution dans le chloroforme a été traitée par le brome, à la température ordinaire; le dissolvant a été évaporé et le résidu a été cristallisé dans l'alcool chaud. La monobromehydrocotoïne se sépare bientôt en aiguilles jaune pâle qui ne tardent pas à se transformer en cristaux granuleux. Cette substance ayant été desséchée à 100 degrés,

0gr.2404 ont donné 0.467 de CO^2 et 0.0845 de H^2O.
0gr.2120 — 0.120 de AgBr.

	Calculé pour $C^{15}H^{13}BrO^4$.		Trouvé.
C^{15}	180	53.41	52.97
H^{13}	13	3.85	3.90
Br	80	23.73	24.08
O^4	64	19.01	.....
	337	100.00	

La monobromehydrocotoïne forme des aiguilles jaune pâle et des cristaux granuleux; ces derniers sont des prismes très-courts terminés par des dômes. Elle fond à 147° centigrades (sans correction); elle se dissout bien dans l'éther; elle se dissout avec une facilité particulière dans l'alcool chaud, tandis que l'alcool froid la dissout très-peu. La solution alcoolique se colore en rouge-brun foncé, par addition de perchlorure de fer. La monobromehydrocotoïne ne se dissout pas dans l'acide nitrique concentré et froid; à chaud, elle y fond, puis s'y dissout en petite partie, en formant une solution jaunâtre qui, en se refroidissant, présente un trouble laiteux et finit par déposer des gouttelettes oléagineuses.

DIBROMEHYDROCOTOÏNE

La combinaison précédente, en solution dans le chloroforme, est de nouveau traitée par le brome, mais à une douce chaleur; il se dégage alors de nouveau de l'acide bromhydrique. On peut aussi mélanger immédiatement avec un excès de brome la solution chloroformique d'hydrocotoïne, faiblement chauffée. On lave à l'eau le résidu laissé par l'évaporation du chloroforme, afin d'éliminer autant que possible l'acide bromhydrique adhérent; on fait cristalliser dans l'alcool bouillant et l'on obtient la substance cherchée en jolis prismes anhydres fondant à 95 degrés (sans correction).

0gr.2945 de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.467 de CO^2 et 0.078 de H^2O.
0gr.2547 — dans l'exsiccateur ont donné 0.2315 de AgBr.

	Calculé pour $C^{15}H^{12}Br^2O^4$		Trouvé.
C^{15}	180	43.26	43.24
H^{12}	12	2.88	2.93
Br^2	160	38.46	38.67
O^4	74	15.40	.....
	416	100.00	

La dibromhydrocotoïne cristallise dans l'alcool en prismes durs, hexagonaux, coupés perpendiculairement à leurs extrémités par des pinacoïdes, facilement solubles dans le chloroforme, l'éther, l'acide acétique glacial et l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid et dans le mélange d'éther et de pétrole, presque insolubles dans l'eau bouillante. La solution alcoolique de la substance se colore en rouge-brun foncé, par addition de perchlorure de fer. Elle fond dans l'acide nitrique concentré et chaud, en formant peu à peu une résine jaune rosé.

ACÉTYLEHYDROCOTOÏNE

L'hydrocotoïne a été chauffée avec de l'anhydride acétique, en tubes scellés, pendant dix heures à 150 degrés, puis l'anhydride acétique a été éliminé, et le résidu a été dissous dans l'alcool chaud ; il y a eu bientôt cristallisation de la nouvelle combinaison. Cette combinaison s'est produite aussi dans une seconde expérience, lorsque la température eut eté maintenue pendant six heures à 170 degrés.

A l'analyse de la combinaison desséchée dans l'exsiccateur :

0gr.2435 ont donné 0.6075 de CO^2 et 0.118 de H^2O.

	Calculé pour $C^{15}H^{13}(C^2H^3O)O^4$.		Trouvé.
C^{17}	204	68.00	68.04
H^{16}	16	5.33	5.38
O^5	80	26.67	.....
	300	100.00	

L'acétylehydrocotoïne se dissout très facilement dans l'alcool chaud et cristallise, pendant le refroidissement, en prismes blancs, qui fondent à 83 degrés (sans correction). La salution alcoolique de la substance en question n'est pas colorée par le porchlorure de fer. Par contre, l'acétylehydrocotoïne se comporte comme hydrocotoïne, en présence de l'acide nitrique concentré et chaud. L'acétylehydrocotoïne se dissout, en outre, très facilement, dans le chloroforme et dans l'éther, moins bien dans l'acide acétique glacial et presque point dans le mélange d'éther et de pétrole.

MONOBROMEACÉTYLEHYDROCOTOÏNE

L'acétylehydrocotoïne dissoute dans l'acide acétique glacial a été traitée, à la température, ordinaire par un petit excès de brome. Une abondante séparation de cristaux s'est effectuée. Ces cristaux ont été versés sur le filtre, puis purifiés par dissolution dans l'alcool bouillant.

0gr.227 desséchés à 100 degrés ont donné 0.1125 de AgBr.

	Calculé pour $C^{15}H^{12}(C^2H^3O)BrO^4$	Trouvé.
Br	21.10	21.09

La monobromehydrocotoïne cristallise en prismes blancs, courts, fondant à 166° centigrades (sans correction). Elle se dissout très facilement dans le chloroforme et dans l'alcool bouillant, très peu dans l'alcool froid et elle est presque insoluble dans le mélange d'éther et de pétrole. La solution alcoolique ne donne pas de réaction chromatique avec le perchlorure de fer.

MANIÈRE DONT L'HYDROCOTOÏNE SE COMPORTE EN PRÉSENCE DE L'HYDROXYDE DE POTASSIUM.

Lorsqu'on chauffe, à la capsule d'argent, une partie d'hydrocotoïne avec cinq parties de potasse en bâtons et avec un peu d'eau, il se produit peu à peu une combinaison de potassium et hydrocotoïne reconnaissable à ce que la masse précédemment fluide se solidifie tout à coup. Lorsque l'on continue à chauffer, la masse redevient fluide, puis solide, et sa couleur passe alors du jaune au blanc. Lorsque l'on dissout la masse fondue,

dans l'eau, l'excès d'acide chlorhydrique y produit un abondant précipité qui n'est autre que de l'acide benzoïque. L'acide ayant été purifié par cristallisation dans l'eau.

0gr.2121 ont donné 0.532 de CO^2 et 0.0995 de H^2O = 68.40 pour 100 de C et 5.21 pour 100 de H.
L'acide benzoïque exige 68.85 pour 100 de C et 4.92 pour 100 de H.

Indépendamment de l'acide benzoïque, la masse fondue ne contenait plus de substance organique.

Lorsque l'on fond la substance avec de l'hydrate de potasse dans une cornue, une très petite quantité d'hydrocotoïne distille au commencement.

Cette décomposition est exprimée par l'équation :

$$4C^{15}H^{14}O^4 + 2H^2O = \underbrace{C^{18}H^{24}O^6}_{\text{Hydrocotine}} + \underbrace{6C^7H^6O^2}_{\text{Acide benzoïque}}$$

On devait s'attendre, à vrai dire, à rencontrer la combinaison $C^8H^{10}O^3$, ou, si l'on admet pour l'hydrocotoïne la formule $C^{30}H^{23}O^8 = 2C^{15}H^{14}O^4$, la combinaison $C^{16}H^{20}O^0$.

Mais, le potassium entrant dans la molécule de l'hydrocotoïne et lui donnant plus de stabilité contre l'influence de la température, il en résulte que, pour décomposer cette molécule, il faut une température plus élevée, à laquelle, a lieu apparemment une transformation partielle du groupe atomique.

Cette transformation pourrait être telle que l'hydrocotoïne donnât naissance à de l'acide benzoïque et à de l'alcool méthylique, conformément à l'équation

$$C^{15}H^{14}O^4 + H^2O = 2C^7H^6O^2 + CH^4O$$

Cependant, je ne suis pas parvenu à déceler directement le second produit de décomposition, l'alcool méthylique.

Par contre d'autres observations sont favorables à l'exactitude de cette équation. Si, en effet, on chauffe pendant quelques heures, à 140 degrés, de l'hydrocotoïne enfermée avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme en petites quantités un gaz qui, par ses propriétés, concorde avec le chlorure de méthyle. Avec ce gaz, il se produisait de l'acide benzoïque et une substance qui colorait en jaune cette dernière cependant en très petite quantité. Nous pensons donc que la décomposition de l'hydrocotoïne par l'acide chlorhydrique est exprimée, dans ce qu'elle a d'essentiel, par l'équation suivante :

$$C^{15}H^{14}O^4 + HCl = 2C^7H^6O^2 + CH^3Cl$$

ACIDE PIPÉRONIQUE

Lorsqu'on traite par la chaux et par l'eau l'écorce de paracoto préalablement soumise à l'action de l'éther, que l'on sature la solution basique par l'acide chlorhydrique et qu'on l'agite avec de l'éther, ce dernier absorbe plusieurs substances qui, par évaporation ou par distillation de l'éther, restent ensemble sous forme d'une masse semi-cristalline. Si l'on dissout cette masse dans l'alcool bouillant, un acide que l'analyse a montré identique avec l'acide pipéronique cristallise pendant le refroidissement. On obtient le même acide en traitant de la même manière la véritable écorce de coton. Toutefois, dans ce dernier cas, il n'a été possible de fournir que la démonstration qualitative.

Pour obtenir à l'état de pureté complète l'acide en question que nous préparions à l'aide d'une grande quantité d'écorce de coto (500 kilogrammes environ), nous avons trouvé convenable de le transformer en sel de potassium qui cristallise bien, de purifier ce dernier dans aussi peu d'eau bouillante que possible, avec addition de charbon animal, et enfin de précipiter l'acide de la solution aqueuse du sel, par l'acide chlorhydrique.

L'acide organique en question fond à 229° centigrades (sans correction); mais il se sublime déjà à 210 degrés environ, dans le cas où on l'a chauffé très-lentement. Lorsqu'on chauffe l'acide rapidement, la sublimation se produit immédiatement ; elle est très-nette

surtout dans courant d'hydrogène. Il ne se forme alors ni acide carbonique, ni eau, et il n'y a aucune décomposition. L'acide cristallise à l'état anhydre. Voici les nombres fournis par l'analyse :

I. 0gr.2747 desséchés à 100 degrés ont donné 0.5825 de CO^2 et 0.0945 de H^2O.
II. 0gr.2925 — — 0.622 — 0.1005 —

	Exigé pour $C^8H^6O^4$.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^8	96	57.83	57.83	57.99
H^6	6	3.61	3.82	3.81
O^4	64	38.56	.....	.....
	166	100.00		

Fittig et Mielck (1) ont déjà indiqué diverses propriétés de cet acide ; nous pouvons donc être bref.

Lorsqu'on traite l'acide par le chloroforme et le brome, à la température ordinaire, le brome n'est pas absorbé. L'acide ne se modifie pas par fusion avec de l'hydrate de potasse. Il n'y a pas absoprtion d'hydrogène lorsque le pipéronate de potassium en solution aqueuse est traité par l'amalgame de sodium.

De plus, quand on fait bouillir l'acide avec une solution de permanganate de potassium, la substance organique reste inaltérée ; elle ne se décompose que lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique. Cependant nous ne sommes pas parvenus à isoler les produits de décomposition.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide en se colorant en jaune. Cette couleur se fonce, rapidement surtout lorsqu'on chauffe faiblement ; alors il se forme, par addition d'eau, un précipité jaune amorphe, qui a beaucoup d'analogie avec les matières colorantes déposées dans l'écorce de coto. Il y a alors, dans la solution aqueuse, de l'acide protocatéchique que l'on peut isoler en agitant la solution avec de l'éther.

L'acide nitrique concentré attaque énergiquement l'acide et forme avec lui, entre autres produits, plusieurs substances nitrées qui seront décrites plus loin.

L'acide pipéronique forme avec les bases des sels qui généralement cristallisent bien ; plusieurs d'entre eux ont déjà été préparés et étudiés par Fittig et Mielck. Nous nous sommes spécialement occupés des combinaisons suivantes :

Sel de potassium. — On fait bouillir le bicarbonate de potassium avec un peu d'eau et un léger excès d'acide pipéronique. La solution obtenue après le refroidissement est filtrée à clair et évaporée, à une température modérée, jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un petit volume ; le sel cristallise en longues aiguilles.

La combinaison ayant été desséchée à l'air,

0gr.302 ont donné à 120 degrés 0.0245 de H^2O et, par combustion, 0.119 de SO^4K^2.

	Exigé pour $C^8H^5O^4K + H^2O$.	Trouvé.
K	17.64	17.71
H^2O	8.10	8.11

Le sel de sodium, préparé par un procédé analogue au précédent, est obtenu en croûtes blanches cristallines, qui se dissolvent très-facilement dans l'eau froide. La substance ayant été desséchée à l'air.

0gr.4025 ont donné à 120 degrés 0.0335 de H^2O et, à la combustion, 0.1455 de SO^4Na^2.

	Exigé pour $C^8H^5O^4Na + H^2O$.	Trouvé.
Na	11.16	11.71
H^2O	8.73	8.72

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLII, p. 40.

Lors de la distillation sèche de ce sel dans uncourant d'hydrogène, il se dégage des quantités assez considérables de gaz parmi lesquels se trouve un peu d'acide carbonique ; il se forme, en outre, de la pyrocatéchine et une huile jaunâtre qui s'enfonce dans l'eau ; c'est de la *méthylepyrocatéchine*; il reste du carbone et du carbonate de sodium.

Le sel d'ammonium, obtenu par dissolution de l'acide dans l'ammoniaque et évaporation spontanée de la solution cristallise en aiguilles incolores, qui se dissolvent dans l'eau froide.

Comme il se séparait en même temps un peu d'acide pipéronique libre, nous avons renoncé, de prime abord, à l'analyse de ce sel.

Sel de baryum. — De l'eau de baryte a été neutralisée à chaud, par l'acide pipéronique; le sel de baryum a cristallisé, par refroidissement de la solution, en feuillets blancs, brillants. Quand on soumet le sel de baryum à la distillation, l'eau de cristallisation se dégage d'abord; ensuite, il se sépare une substance qui paraît être la pyrocatéchine.

Voici les résultats de l'analyse de la substance en question :

A. — *Substance desséchée à l'air.*

I. 0gr.495 ont donné à 150° centigrades 0.0185 de H^2O.
II. 0gr.7235 — — 0.0250 —

B. — *Substance desséchée à 150 degrés.*

III. 0gr.3385 ont donné 0.168 de SO^4Ba.
IV. 0gr.4735 — 0.2365 —

	Exigé pour	Trouvé.	
	$(C^8H^5O^4)^2Ba + H^2O$	I	II
H^2O	3.71	3.76	3.45
	$(C^8H^5O^4)^2Ba.$	III	IV
Ba	29.32	29.11	29.38

Sel de calcium. — Le pipéronate de potassium fait naître dans la solution aqueuse de chlorure de calcium un précipité blanc, cristallin, qui se compose d'aiguilles d'un éclat soyeux et qui se dissout à 15° dans 161 parties d'eau.

Voici ce que nous avons obtenu à l'analyse :

0gr.3463 de substance ont donné à 120 degrés 0.0433 de H^2O et, à la combustion, 0.1105 de SO^4Ca.

	Exigé pour $(C^8H^5O^4)^2Ca + 3H^2O$.	Trouvé.
Ca	9.43	9.38
$3H^2O$	12.73	12.50

Sel de plomb.— La solution aqueuse du sel de potassium donne, avec la solution d'acétate neutre de plomb, un précipité blanc, amorphe, qui se dissout en partie à chaud, tandis que la partie non dissoute fond. Par refroidissement de la solution, le sel cristallise en petites aiguilles blanches. Lorsque les deux solutions sont chaudee, un précipité blanc, cristallin, se produit immédiatement lorsqu'on le mélange.

0gr.284 du précipité desséché à l'air ont donné, à 120 degrés, 0.009 de H^2O et, par combustion, 0.1565 de SO^4Pb.

	Exigé pour $(C^8H^5O^4)^2Pb + H^2O$.	Trouvé.
Pb	37.29	37.64
H^2O	3.24	3.16

Sel de cuivre. — Ce sel a été obtenu, sous forme d'un précipité d'un beau vert, par

double décomposition du sel de potassium et du sulfate de cuivre en solution aqueuse, chaude. Le sel ayant été desséché à l'air, à 130 degrés.

I. $0^{gr}.4495$ ont donné 0.019 de H^2O.
II. $0^{gr}.4195$ — 0.017 de H^2O et, par combustion, 0.081 de CuO.

	Exigé pour $(C^8H^5O^4)^2Cu + H^2O$.	Trouvé. I	Trouvé. II
Cu	15.41	.....	15.38
H^2O	4.37	4.22	4.05

Le sel neutre de cuivre est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool à l'ébullition. Cependant l'*eau bouillante* le décompose peu à peu en *sel basique de cuivre* et en acide pipéronique; ce dernier peut être éliminé par l'eau bouillante, où il se dissout un peu (I). On obtient immédiatement le *sel basique de cuivre,* en mélangeant une solution étendue, bouillante, du sel de potassium avec un peu d'une solution de sulfate de cuivre (II). Les préparations qui ont servi à ces analyses avaient été desséchées à 120 degrés.

I. $0^{gr}.3305$ de sel ont donné 0.1055 de CuO.
II. $0^{gr}.3125$ — 0.1008 —

Ces résultats conduisent à la formule $(C^8H^5O^4)^2Cu + CuH^2O^2$.

	La formule exige :	On a trouvé : I	On a trouvé : II
2 Cu	25.83	25.45	25.75

Ce sel se produit apparemment selon l'équation suivante :

$$2\left[(C^8H^5O^4)^2Cu + H^2O\right] = \left[(C^8H^5O^4)^2Cu + CuH^2O^2\right] + 2C^8H^6O^4$$

Sel d'argent. — Le sel d'argent obtenu par double décomposition du sel de potassium et du nitrate d'argent à une douce chaleur et en solution aqueuse étendue est une poudre blanche, cristalline, qui se dissout un peu dans l'eau chaude et se précipite par le refroidissement en cristaux microscopiques ne contenant pas d'eau de cristallisation.

$0^{gr}.6198$ de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.2447 de Ag.

	$C^8H^5O^4Ag$.	Expérience.
Ag	39.52	39.48

Le *sel de quinine* a été obtenu par double décomposition du sel de baryum et du sulfate de quinine en solution aqueuse, chaude. Ce sel cristallise, pendant le refroidissement de cette solution, en petites aiguilles blanches qui se dissolvent assez facilement dans l'eau chaude et qui, cependant, à 12° centigrades exigent, pour se dissoudre, 733 parties d'eau.

$0^{gr}.2435$ de substance desséchée à 120 degrés ont donné 0.6145 de CO^2 et 0.134 de H^2O.
I. $0^{gr}.2533$ de substance desséchée à l'air ont donné, à 120 degrés, 0.0098 de H^2O.
II. $0^{gr}.5125$ — — 0.0185 —

	Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^8H^6O^4$.		Trouvé.
C^{28}	336	68.57	68.82
H^{30}	30	6.14	6.11
N^2	28	5.72	.....
O^6	96	29.57	.....
	490	100.00	

	Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^8H^6O^4 + H^2O$.		Trouvé. I	II
H^2O	18	3.54	3.86	3.61

Le *sel de conquinine* a été préparé par un procédé analogue au précédent. Cependant la solution aqueuse, en se refroidissant, a montré un trouble laiteux, et le sel amorphe s'est déposé. Nous n'avons pas non plus obtenu de cristaux en dissolvant le sel amorphe dans l'alcool et en le laissant s'évaporer lentement.

Pour préparer l'*éther éthylique*, on dissout l'acide pipéronique dans l'alcool à 97 pour 100 en volume, on fait passer dans cette dissolution de l'acide chlorhydrique gazeux sec, on fait bouillir quelque temps et, l'alcool enlevé, on extrait le residu par l'éther, on lave cette solution par la lessive aqueuse de soude, puis on fait évaporer la solution éthérée à la température ordinaire, enfin on dessèche le résidu dans l'exsiccateur.

L'éther éthylique forme un liquide facilement mobile, réfractant fortement la lumière, coloré en jaune faible, répandant une odeur excessivement agréable d'éther de fruit, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Cette solution ne modifie pas le papier bleu de tournesol. L'éther paraît pouvoir distiller, sans altération, à une haute température.

A l'analyse :

0gr.2066 de la substance qui avait été exposée longtemps à une température de 90 degrés, ont donné 0.472 de CO^2 et 0.098 de H^2O.

	Calculé pour $C^8H^5O^4.C^2H^5$.		Trouvé.
C^{10}	120	61.85	62.30
H^{10}	10	5.15	5.27
O^4	64	23.00	.....
	194	100.00	

L'éther se dissout, avec une couleur jaune, dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution se colore rapidement en jaune-brun sombre. Une substance jaune amorphe se sépare en grande quantité par addition d'eau.

L'éther s'évapore déjà à 100 degrés, lorsqu'on le chauffe dans un vase plat ; quand on le chauffe dans la cornue, le liquide bout vers 70 degrés, mais il ne passe que quelques gouttes. Même lorsque la température est élevée jusqu'à 200 degrés, il ne se produit pas encore de distillation proprement dite. Mais la substance distille bien dans un courant d'hydrogène.

L'éther n'a pas donné d'amide avec l'ammoniaque, ni de produit de substitution avec le brome.

ACIDE NITROPIPÉRONIQUE

L'acide nitrique concentré ($\delta = 1{,}18$) dissout l'acide pipéronique à chaud et se transforme avec un faible dégagement de vapeurs rouges, en acide pipéronique qui cristallise immédiatement pendant le refroidissement de la solution. En même temps, il se dégage un peu d'acide carbonique et il se forme de la mononitrométhylènepyrocatéchine,

Ce même nitro-acide se produit lorsqu'on introduit de l'acide pipéronique en petites quantités dans de l'acide nitrique fumant refroidi avec de la glace. L'acide pipéronique s'y dissout en faisant entendre un sifflement et avec un faible dégagement de gaz. Lorsque la nitrosation est terminée, on verse la solution rouge par petites quantités dans de l'eau froide ; il se forme un précipité cristallin qui est un mélange d'acide pipéronique et d'acide dinitrométhylènepyrocatéchique.

Si l'on n'a pas soin de refroidir suffisamment pendant la nitrosation, il se produit une réaction excessivement violente, pendant laquelle il se dégage des torrents de gaz et la substance organique subit une décomposition plus profonde. Il se forme notamment de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

On obtient le nitro-acide à l'aide des mélanges précédents, en les traitant à une douce

chaleur par un léger excès de bicarbonate de potasse; les produits secondaires qui viennent d'être mentionnés restent alors sans se dissoudre. La solution aqueuse filtrée à clair est alors évaporée jusqu'à un faible volume; le sel de potassium cristallise pendant le refroidissement. On le sépare de la lessive-mère et on le décompose en solution aqueuse chaude, par l'acide chlorhydrique. Lorsque cette solution est concentrée, il se produit immédiatement un précipité jaune, cristallin, tandis que, si la solution est étendue, l'acide ne se sépare que pendant le refroidissement et il se dépose en jolies aiguilles jaune pâle.

L'acide se dissout un peu dans l'eau bouillante; cette solution présente un trouble laiteux en se refroidissant et finit par fournir l'acide également en aiguilles. Dans tous les cas, ce nitro-acide se sépare à l'état anhydre.

La substance ayant été desséchée à 100 degrés,

0gr.2108 ont donné 0.3515 de CO^2 et 0.0455 de H^2O.

ce qui correspond à la formule $C^8H^5(NO^2)O^4$:

	Exigé.		Trouvé.
C^8	96	45.50	45.47
H^5	5	2.36	2.39
N	14	6.64	.....
O^6	96	45.50	.....
	211	100.00	

L'acide fond à 172 degrés (sans correction) et fuse à haute température. Il se dissout, comme on l'a dit, un peu dans l'eau bouillante, mais facilement dans l'eau; ces solutions ne réagissent pas avec le perchlorure de fer. L'acide, en solution aqueuse ou alcoolique, présente une réaction acide et neutralise complètement les alcalis, en formant des obstacles. Mais si sa solution aqueuse est mélangée d'un excès d'alcool, elle prend une couleur foncée. Cette solution, quand on la fait bouillir avec un fort excès de lessive de potasse, passe rapidement du jaune au rouge pourpre. Cette couleur disparaît par addition d'un excès d'acide chlorhydrique, et il se forme deux sortes de cristaux, savoir des aiguilles groupées concentriquement qui sont encore du nitro-acide inaltéré et de petits feuillets à six pans.

Nous avons préparé et étudié plusieurs sels de cet acide; ils brûlent généralement avec une grande vivacité lorsqu'on les chauffe.

Le *sel de potassium* cristallise en aiguilles jaune pâle, qui se dissolvent très facilement dans l'eau froide, plus facilement encore dans l'eau chaude.

La substance ayant été desséchée à l'air,

0gr.4555 ont donné, à 120 degrés, 0.0145 de H^2O, et à la combustion, 0.1545 de SO^4K^2.

	Calculé pour $2(C^8H^4O^2)NO^2) + H^2O$.	Trouvé.
2K	15.18	15.24
H^2O	3.47	3.18

Le sel de cuivre, obtenu par double décomposition du sel de potassium avec le sulfate de cuivre en solution aqueuse, est un précipité cristallin formé de feuillets brillants vert pomme.

I. 0gr.3423 de substance desséchée à l'air ont donné, à 120 degrés, 0.0438 de H^2O.
II. 0gr.2380 — — — 0.0310 —
Et, à la combustion, 0.0337 de CuO.

	Exigé pour $(C^8H^4[NO^2]O^4)^2Cu + 4H^2O$.	Trouvé. I	Trouvé. II
Cu	11.34	.....	11.28
$4H^2O$	12.97	12.79	13.02

On obtient le *sel de plomb* par double décomposition du sel de potassium et de l'acétate de plomb, sous forme d'aiguilles jaunes, brillantes, presque insolubles dans l'eau.

$0^{gr}.3005$ de substance desséchée à l'ait ont donné, à 120 degrés, 0.0076 de H^2O
Et, à la combnstion, 0.1415 de SO^4Pb.

	Exigé.	Trouvé.
Pb............	32.19	32.16
H^2O...........	2.79	2.53

ce qui correspond à la formule

$$\left(C^8H^4[NO^2]O^4\right)^2 Pb + H^2O$$

Le *sel d'argent*, obtenu par un procédé semblable au précédent, forme de courtes aiguilles jaunes ou de beaux feuillets jaunes; ce dernier cas se présente lorsque la précipitation a été faite en solution chaude très-étendue. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

$0^{gr}.3865$ de substance desséchée à 120 degrés nous ont fourni 0.1742 de AgCl,

d'où la formule $C^8A^4(NO^2)O^3Ag$.

	La formule exige :	Trouvé.
Ag............	33.96	33.97

MONONITROMÉTHYLÈNEPYROCATÉCHINE.

Cette substance reste non dissoute quand on traite par une solution modérément chaude de solution de bicarbonate de potassium le mélange obtenu par l'acide chlorhydrique concentré. On dissout ce résidu dans l'eau bouillante; la nouvelle combinaison se dépose, par le refroidissement, en aiguilles jaunes ténues qui constituent, après dissecation, une masse friable.

La combinaison en question cristallise anhydre; elle fond à 148 degrés, mais elle se volatilise déjà entre 90° et 100 degrés, et l'on perçoit une odeur rappelant vivement la nitro-benzine. On peut la sublimer sans altération pourvu que l'on chauffe avec précaution. Cette combi-naison donne, avec l'étain et l'acide chlorhydrique, une amido-base qui sera décrite plus tard en détail.

Si l'on ajoute un peu de lessive de soude ou de potasse à la solution aqueuse, chaude, de cette substance et que l'on chauffe longtemps, la solution finit par se colorer en rouge sang. Si l'on ne chauffe pas assez longtemps, la substance inaltérée cristallise pendant le refroidissement.

La combinaison se dissout assez facilement dans l'eau chaude et cristallise pendant le refroidissement; elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, moins facilement dans le mélange d'éther et de pétrole.

A la combustion :

$0^{gr}.2066$ de cette substance ont donné 0.382 de CO^2 et 0.0585 de H^2O.

Ces nombres conduisent à la formule $C^7H^5(NO^2)O^2$.

	Exigé.		Trouvé.
C^7............	84	50.29	50.42
H^5............	5	2.99	3.18
N............	14	8.38	....
O^4............	64	38.34	.....
	167	100.00	

Cette substance ayant été formée par l'acide pipéronique avec dégagement d'acide arbonique, et l'acide pipéronique devant être considéré comme de l'acide méthylène

pyrocatéchocarbonique, il résulte de là que la dite matière doit être considérée comme de la nitrométhylènepyrocatéchine.

$$C^6 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ NO^2 \\ C\ H \end{matrix} \right\} O^2$$

DINITROMÉTHYLÈNEPYROCATÉCHINE

On l'obtient avec de l'acide mononitripipéronique, en faisant réagir de l'acide nitrique fumant sur l'acide pipéronique ; elle reste non dissoute lorsqu'on traite par la solution de bicarbonate de sodium le mélange cristallin obtenu, et on l'obtient pure en la faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

Elle forme des feuillets jaunes qui fournissent à 101 degrés (sans correction) une masse fondue jaune se solidifiant en rayons cristallins par le refroidissement.

Cette substance se comporte en présence de la lessive de potasse comme la combinaison précédemment décrite. Quand on fait bouillir la dinitrométhylènepyrocatéchine avec de l'eau de baryte, cette solution se colore peu à peu en rouge pourpre intense, mais on n'obtient pas de combinaison de baryte.

Cette matière se dissout bien dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide, modérément dans l'alcool froid, facilement au contraire dans l'éther et dans le chloroforme.

Elle cristallise à l'état anhydre.

A l'analyse :

0gr.231 de substance desséchée dans l'exsiccateur ont donné 0.3325 de CO^2 et 0.046 de H^2O.

	Exige pour $C^7H^4(NO^2)^2O^2$		Trouvé.
C^7	84	39.62	39.25
H^4	4	1.88	2 21
N^2	28	13.21	.....
O^6	96	45.29	.....
	212	100.00	

HUILE ÉTHÉRÉE DE L'ÉCORCE DE PARACOTO.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'écorce de paracoto réduite en fragments, il passe une huile éthérée qui est le véhicule de l'odeur proprement dite de cette écorce. Cependant, il est excessivement difficile d'isoler l'essence de cette façon, parce qu'une partie distille avec l'éther et se dérobe ainsi à l'opérateur, qui cherche à l'obtenir.

En soumettant la matière à des distillations fractionnées, répétées, et en employant comme critérium de pureté, non-seulement le point d'ébullition du liquide qui distillait, mais aussi ses propriétés optiques, nous avons pu extraire de l'écorce de paracoto cinq substances caractéristiques que nous distinguerons par les noms de α-paracotène, β-paracotène, α-paracotol, β-paracotol et γ-paracotol.

α-PARACOTÈNE.

C'est une essence mobile, réfractant fortement la lumière, bouillant à 160 degrés (sans correction). Elle possède une odeur pénétrante, aromatique, rappelant l'essence d'amandes amères et l'essence de térébenthine.

A 15° centigrades la densité est de 0.8727.

Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 9°.34$.

Une addition d'alcool augmente ce pouvoir rotatoire, de telle sorte que,

$$p = 5 \text{ et } t = 15°.$$

La dissolution étant faite dans de l'alcool à 97 pour 100 en volume $[\alpha]_D = + 9°.8$.

L'α-paracotène n'absorbe pas l'acide chlorhydrique gazeux sec ; il ne forme pas de

combinaison avec le bisulfite de sodium. La lessive de potasse et l'eau ne le dissolvent pas. L'acide sulfurique concentré le colore en beau rouge et dépose peu à peu une huile qui présente une fluorescence bleue.

Nombres obtenus par la combinaison de l'α-paracotène :

I. 0gr.1868 de substance ont donné 0.602 de CO^2 et 0.1865 de H^2O.
II. 0gr.218 de substance provenant d'une distillation répétée ont donné 0.709 de CO^2 et 0.223 de H^2O.

M. Tod a trouvé que la densité de vapeur de I était 4.68 et 4.75, pour une distillation suivante 4.94 et 5.05, et enfin pour la distillation répétée (analyse II) 5.17. Ces différences dans la détermination de la densité de vapeur proviennent vraisemblablement de ce que, au début, l'essence contenait encore un peu d'eau ; cette eau, apparemment, ne pouvait avoir été empruntée qu'à l'air. Pour l'analyse II, et pour la densité de vapeur correspondante, nous avons employé de l'essence récemment distillée.

De ces nombres, nous déduisons pour l'α-paracotène la formule $C^{12}H^{18}$ qui exigerait une densité de 5.28 (5.17 trouvé pour II).

	La formule exige :		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{12}	144	88.89	87.78	88.69
H^{18}	18	11.11	11.09	4.36
	162	100.00		

β-PARACOTÈNE.

Le β-paracotène est une essence très-mobile, d'une odeur faiblement aromatique.

A 15°, la densité $\delta = 0.8846$.

A la même température, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -8°.63$.

Le β-paracotène, à l'inverse du précédent hydrocarbure, dévie donc faiblement à gauche le plan de la lumière polarisée.

Son point d'ébullition est situé entre 170 et 172 degrés (sans correction).

Le β-paracotène n'absorbe pas le gaz acide chlorhydrique sec. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur rouge foncé et il se sépare peu à peu une huile à fluorescence bleue. On a trouvé pour la densité de vapeur 4.82 et 4.84; par conséquent 4.83 en moyenne ; la formule $C^{10}H^{18}$ que nous avons donnée pour la β-paracotène exige 4.87.

Résultats de l'analyse :

0gr.1975 de substance ont donné 0.6385 de CO^2 et 0.208 de H^2O.

	Calculé.		Trouvé.
C^{11}	132	88	88.17
H^{18}	18	12	11.71
	150	100	

Le β-paracotène dont le poids moléculaire est plus petit que celui de l'α-paracotène bout à une température plus élevée que cette dernière essence ; ce fait tient peut-être à la structure des deux combinaisons, laquelle, à en juger d'après la propriété optique, n'est pas de même nature.

α-PARACOTOL

L'α-paracotol bout entre 220 et 222° ; c'est une essence lourde ;

Pour $t = 15$ degrés, la densité est 0.9262.

Ce liquide est assez réfringent et dévie fortement à gauche le plan de la lumière polarisée.

A 15° centigrades $[\alpha]_D = -17°87$.

L'α-paracotol possède une faible odeur, donne avec l'acide sulfurique concentré une masse rouge semblable à un onguent, avec l'acide nitrique concentré une résine jaune. A l'air il se colore peu à peu en jaune. Il absorbe le brome avec une extrême vivacité, en se colorant graduellement en vert et en bleu sale.

Chauffé au-delà de son point d'ébullition l'α-paracotol se colore en jaune et se décompose partiellement. Aussi la détermination de la densité de vapeur n'a-t-elle donné que des valeurs approchées.

On a trouvé 6.17; le calcul donne 7.18.

Résultats de l'analyse :

0gr.2628 de substance ont donné 0.790 de CO^2 et 0.2575 de H^2O, ce qui correspond à la formule $C^{15}H^{23}O$.

	Exigé.		Trouvé.
C^{15}	180	81.81	81.98
H^{24}	24	10.90	10.88
O	16	7.29	.....
	220	100.00	

L'α-paracotol serait donc isomère avec l'essence de cubèbe, avec laquelle elle a, du reste, beaucoup d'analogie.

β-PARACOTOL

Séparer le β-paracotol de la fraction du paracotol bouillant entre 220 et 235 degrés n'a pas été chose facile, car cette essence distille très-facilement avec la précédente à une température comprise entre 227 et 230 degrés. Il n'a été possible d'éliminer l'α-paracotol qu'en maintenant le mélange un peu au-dessous de la température d'ébullition de l'essence susdite, de sorte que cette essence s'évapore sans bouillir.

Le β-paracotol bout constamment à 236 degrés (sans correction); c'est une essence incolore d'une odeur faiblement aromatique ; ce liquide est très-réfringent.

A 15 degrés la densité $\delta = 0.9526$; le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -5°.98$.

Cette essence absorbe vivement le brome ; elle se colore d'abord en bleu, puis en vert sale. L'acide nitrique concentré forme, à l'ébullition, une résine rouge, et il se dégage des vapeurs rouges. L'acide sulfurique concentré, dissout le β-paracotol, en prenant une belle couleur rouge. La lessive de potasse, l'ammoniaque et le bisulfite de sodium n'agissent pas sur le β-paracotol.

La détermination de la densité de vapeur, qui a donné 12.80, n'a pu fournir que des valeurs approximatives, car le β-paracotol chauffé au-delà de son point d'ébullition se colore bientôt en jaune et se décolore partiellement.

Résultats de l'analyse élémentaire :

I. 0gr.203 de substance ont donné 0.6115 de CO^2 et 0.1825 de H^2O.
II. 0gr.2245 — — 0.6765 — 0.203 —

La formule la plus simple qui résulte de ces nombres est $C^{14}H^{20}O$; mais il faut la doubler, vu les nombres obtenus pour la densité de vapeur. Par conséquent, la composition du β-paracotol est représentée par la formule $C^{28}H^{40}O^2$.

	La formule exige		On a trouvé I	On a trouvé II
C^{28}	336	82.50	82.15	82.18
H^{40}	40	9.80	9.98	10.04
O^2	32	7.70	.....	.....
	408	100.00		

γ-PARACOTOL

Le γ-paracotol bout entre 240 et 242 degrés (sans correction); il dévie également à gauche le plan de la lumière polarisée. Cependant cette déviation est très-faible, car

A 15° centigrades $[\alpha]^D = -0°.52$.
— $\delta = 0.9650$.

Le γ-paracotol possède une odeur excessivement faible, qui n'est pas désagréable; il est incolore, mais à l'air il prend bientôt une couleur jaune qui provient probablement d'une absorption d'oxygène. En présence de l'acide sulfurique concentré, de l'acide nitrique, de la lessive de potasse, de l'ammoniaque et du bi-sulfite de sodium, il se comporte absolument comme le liquide précédent. Le brome est vivement absorbé; chaque goutte qui tombe produit une détonation. L'essence prend alors rapidement une coloration bleue, bientôt rouge-violet et enfin, au bout de douze heures environ, vert foncé. Lorsqu'on a déterminé la densité de vapeur en faisant servir la dyphényleamine à la *gazéification*, comme dans les cas précédents, il s'est présenté le même fait que pour l'α-paracotol et le β-paracotol, c'est-à-dire qu'une partie de l'huile s'est décomposée. Les valeurs obtenues alors, savoir 10.81, 10.88 et 11.35, ne peuvent donc être qu'approximativement exactes,

A l'analyse, nous avons obtenu des nombres qui conduisent à la formule $C^{28}H^{40}O^2$. En effet :

I. 0gr.198 de substance ont donné 0.598 de CO^2 et 0.1775 de H^2O.
II. 0gr.1965 — — 0.593 — 0.1730 —

	Calculé.		Trouvé. I	Trouvé. II
C^{28}............	336	82.50	82.36	82.30
H^{10}............	40	9.80	9.96	9.78
O^2............	32	7.70	.....	.....
	408	100.00		

Le γ-paracotol est donc un isomère du β-paracotol, dont il se distingue par une densité un peu plus grande, un point d'ébullition plus élevé et un pouvoir rotatoire optique plus faible.

ACTION PHYSIOLOGIQUE ET THÉRAPEUTIQUE DE L'ÉCORCE DE COTO ET DE SES ÉLÉMENTS

Nous l'avons dit au commencement de ce mémoire, l'écorce de coto a, dans le pays d'où elle provient, la réputation d'un excellent médicament. Le docteur von Gieitl a trouvé, comme nous l'avons mentionné, que la teinture alcoolique de cette écorce est très-utile pour guérir certaines maladies intestinales; il arrive à conclure par expérience : *la nouvelle* (véritable) *écorce de coto nous fournit un spécifique contre la diarrhée dans ses modifications les plus différentes.*

Relativement à l'écorce et à la teinture alcoolique que l'on en extrait (1 : 9), le docteur Burkart nous communique que la première introduite dans l'estomac, à dose comprise entre 0gr.5 et 1gr.0, produit des maux de cœur, des nausées, une sensation de brûlure dans la région de l'estomac et même le vomissement. Quand on emploie 1 gramme d'écorce, la sensation de brûlure dans l'estomac est très-vive et persiste encore un quart d'heure ou une demi-heure après que la poudre a été expectorée. La teinture produit encore des effets plus fâcheux. La saveur en est très-âcre et pénétrante; en frottant la peau avec cette teinture, on détermine une hypérémie locale, compliquée d'une sensation de brûlure. La teinture de coto produit à l'intérieur divers maux d'estomac, soit nausées et brûlures, soit vomissement.

Relativement à l'écorce de paracoto et à la teinture alcoolique (1 : 9) que l'on en obtient, teinture essayée également par le docteur Burkart, on a pu observer des phénomènes analogues à ceux produits par les matières dont il vient d'être parlé, à cette seule diffé-

rence près que la poudre et l'écorce de coto exercent sur la peau, la muqueuse et les surfaces tuméfiées, une action excessivement faible, de sorte qu'il faut employer une quantité considérable de ces substances pour obtenir le même effet qu'avec les premières.

Le docteur Burkart (1) a, en outre, employé l'écorce véritable de coto soit dans sa pratique privée, soit à l'hôpital Louis (*Ludwigsspital*) à Stuttgart, et il a obtenu des résultats qui confirment, en général, les observations de von Gietl, mais qui ne sont pas propres à faire regarder ces produits comme applicables dans la thérapeutique, car ils déterminent de graves effets secondaires.

L'écorce de paracoto et la teinture correspondante ont encore été moins satisfaisantes dans la direction indiquée, car l'une et l'autre se sont montrées presque inactives.

Ce dernier résultat pourrait être attribué à ce que l'écorce de paracoto est très-pauvre en paracotoïne, véhicule de l'action spécifique de cette écorce. L'observation du docteur von Eisenstein (2) est analogue : l'écorce de coto, même après un long usage, n'a donné que des résultats négatifs. Du reste, le docteur von Eisensten avait employé la teinture obtenue au moyen de l'écorce de paracoto.

Nous ne connaissons aucun moyen de distinguer chimiquement la teinture de paracoto de la véritable teinture de coto. Nous sommes donc d'avis que l'on devrait renoncer totalement à employer les teintures en question dans la pratique médicale. Par contre, la cotoïne et la paracotoïne sont deux matières recommandables dans ce sens et le docteur Burkart les emploie, en général, avec grand succès.

Ce médecin nous communique que la cotoïne a été administrée soit sous forme de poudre (0.05 par dose, de deux heures en deux heures, ou de trois en trois), soit en solution aqueuse (de 0.1 à 0.5 : 120) avec addition d'une substance quelconque pour en corriger la saveur. Ces essais thérapeutiques ont été faits avec les formes les plus diverses de catarrhe intestinal (aigu et chronique), et l'on a pu constater une action antidiarrhéique éminente. La cotoïne s'est montrée particulièrement active dans les catarrhes chroniques avec relâchement considérable des parois intestinales. Quant aux diarrhées phthisiques elles ont été arrêtées et la fièvre concomitante a diminué.

Le docteur Burkart ajoute que, pour le catarrhe intestinal des enfants, il faut faire encore d'autres expériences avec la cotoïne, car les observations faites jusqu'à présent ne sont pas suffisantes pour que l'on puisse porter un jugement définitif à cet égard.

La cotoïne, dans tous les cas, est éliminée par l'écorce, quatre ou six heures après introduction dans l'estomac. M. Burkart, pour fixer ce fait, s'est servi de la réaction par l'acide nitrique.

Jusqu'à quel point la cotoïne peut-elle servir à la guérison du choléra? C'est ce qui reste encore à déterminer, car à l'époque où cette maladie parut à divers endroits, on ne pouvait se procurer nulle part la cotoïne désirée. Depuis lors, de grandes quantités d'écorce véritable de coto ont été importées de Bolivie, et il est devenu ainsi possible d'essayer éventuellement la cotoïne dans ce sens. Le docteur Burkart est d'avis que l'emploi sous-cutané de la cotoïne aurait de prompts résultats, car cette matière, vu sa solubilité dans l'eau, est parfaitement propre à ce genre d'injections.

Quant à la paracotoïne, le docteur Burkart a trouvé qu'elle n'exerce absolument aucune action sur les muqueuses. Cette propriété permet d'introduire dans le corps de grandes quantités de paracotoïne qui, du reste, sont également entraînées par l'urine.

Le docteur Burkart ordonnait la paracotoïne sous forme de poudre, à raison de $0^{gr}.1$ ou $0^{gr}.2$ par dose, de deux heures en deux heures ou de trois en trois. Il en a observé les effets dans trente-trois cas, dont vingt-quatre de catarrhe aigu, trois de choléra nostras et six de catarrhe intestinal chronique.

Les vingt-quatre premiers cas concernaient, en général, des personnes adultes et avaient été provoqués soit par des refroidissements soit par des écarts de régime. Dans

(1) *Medicinisches Correspondenzblatt der Würtembergischen œnztlichen Vereins*, t. XLVI, p. 153 (1876).
(2) *Banzlauer pharmaceutische Zeitung*, t. XXIV, p. 266, 1879.

vingt-deux cas, il y eut guérison complète, après intussusception de trois ou quatre doses de paracotoïne à 0gr.1; dans deux cas, au contraire, point de succès.

Deux des trois cas de *choléra nostras* eurent une heureuse issue. Dans ces cas, lorsque les malades eurent pris deux ou trois poudres de paracotoïne (avec des pilules de glace et du champagne), les diarrhées et le vomissement cessèrent. Le froid des extrémités et la faiblesse de l'action du cœur cessèrent également. Le troisième cas, au contraire, se termina par la mort. Il s'agissait d'un homme de soixante-quatorze ans qui avait été subitement pris de maladies, avec vomissements violents, diarrhée, froid aux extrémités, crampes des mollets, enrouement, faiblesse du pouls et de l'action du cœur. La mort de cet homme eut lieu le troisième jour au milieu des phénomènes d'une affection des poumons, Ce cas n'a, du reste, qu'une importance très-secondaire pour l'appréciation de l'effet thérapeutique de la paracotoïne, car les forces du patient avaient été considérablement affaiblies par l'âge; de plus, de fréquentes attaques de goutte l'avaient fortement ébranlé.

Les catarrhes intestinaux chroniques étaient, comme nous l'avons dit, représentés dans ce cas. Trois de ces cas concernaient des phthisiques affectés de diarrhées très-persistantes. Lorsque les remèdes antidiarrhéiques les plus divers eurent été employés sans succès, on essaya la paracotoïne. Le résultat fut, dans les trois cas, excessivement favorable. Avec la cessation de la diarrhée, la température du corps diminua de 1° ou 1°.5.

Le quatrième cas est celui d'un homme de 36 ans qui, pendant six mois de séjour en Italie (pendant l'été), avait été atteint d'une diarrhée persistante. Déjà, en Italie, ce malade avait employé, mais sans succès, les remèdes les plus différents, de sorte qu'il était revenu en Allemagne avec l'espoir que ce changement de climat le délivrerait de ses souffrances. Mais il ne fut guéri, ni par ce changement, ni par l'observance d'un régime diététique spécial, ni par l'emploi dss astringents les plus divers. Ce fut alors qu'on recourut à l'emploi de la paracotoïne; au bout de trois semaines d'usage de ce produit, les diarrhées cessèrent.

Le cinquième cas est celui d'un garçon de douze ans, faible et anémique. Depuis six mois, il souffrait de diarrhées qui se reproduisaient, en moyenne, quatre ou cinq fois par vingt-quatre heures, mais si subitement que ce garçon n'avait pas le temps de se déshabiller. Cet état était si pénible, qu'il fallut renoncer à faire fréquenter l'école par le malade. On eut recours à tous les reconstituants et à tous les astringents, à tous les ferrugineux possibles, mais le succès fut incomplet. Ce ne fut qu'après quatorze jours d'usage de la paracotoïne que les diarrhées cessèrent complètement.

Le sixième cas est celui d'une femme de 38 ans, affectée de *carcinoma mammæ* et de *glandul. axillar. dextr.*, et dont les forces étaient très-affaissées par la souffrance.

A cela vinrent se joindre des diarrhées violentes qui persistèrent pendant plusieurs semaines et contre lesquelles les anti-diarrhéiques ordinaires furent inefficaces. Après quatre jours d'usage de la paracotoïne, les diarrhées cessèrent.

La paracotoïne a été employé aussi avec succès contre le *cholera asiatica.* Le professeur Balz, à Tokio (Japon) dit, à ce sujet, ce qui suit, dans le *Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften*, année 1878, page 482 :

« Lorsque, au mois de juillet 1879, le choléra éclata à Yokohama, je priai le docteur Gœrts, qui s'y trouvait d'employer la paracotoïne contre la maladie, et autant que possible en injections sous-cutanées, par 0gr.2. La quantité de la drogue à ma disposition était, il est vrai, si petite qu'elle ne servit qu'à traiter cinq malades, mais les résultats furent si éclatants qu'ils méritent bien d'être connus. Tous les malades étaient des Européens résidant au Japon.

C'est dans le cas suivant que l'action fut le plus évidente.

M..., fille vigoureuse de vingt-deux ans. Le médecin appelé quatre heures après le début de la maladie trouva cette fille très-apathique, fortement cyanotique, avec collapsus, extrémités froides et pouls filiforme. Vomissements fréquents, selles à l'eau de riz involontaires au lit. A quatre heures de l'après-midi, injection sous-cutanée de 0gr.2 de paracotoïne (dissoute ou suspendue dans l'eau) et la glycérine employées à parties

égales. Le vomissement cesse immédiatement. La selle suivante à 5 h. 30, mince ; 0gr.2 de paracotoïne à l'intérieur. Tous les symptômes s'améliorent, le pouls devient plus fort et régulier, les extrémités se réchauffent (on emploie simaltanément et avec persistance les linges chauds, etc.), la cyanose diminue. De quart d'heure en quart d'heure 5 grammes de cognac. A huit heures, une selle en bouillie ténue; à minuit 0gr.2 de paracotoïne en injection sous-cutanée; à une heure, sueur abondante; le lendemain, encore grande faiblesse, mais bien-être général.

Dans la même maison, le lendemain, la maladie qui se déclare chez une autre personne est coupée immédiatement par la paracotoïne.

En outre, trois attaques légères et modérées sont guéries immédiatement par la paracotoïne; dans un cas il y eut même constipation qui rendit nécessaire l'usage ultérieur de l'huile de ricin.

Dans ce cas, chez une femme enceinte, le vomissement dura encore deux jours après la cessation complète de la diarrhée.

Le seul inconvénient dans l'emploi de la paracotoïne, surtout pour les injections sous-cutanées, est, comme le professeur Balz le fait remarquer, la difficile solubilité de la préparation dans les liquides convenables. La glycérine et l'eau par parties égales lui paraissent constituer le véhicule le plus pratique.

Nous connaissons bien ces inconvénients du nouvel agent thérapeutique, seulement nous devons rappeler, d'autre part, que la paracotoïne, sous le rapport de la solubilité dans l'eau, est éminemment supérieure à la xantonine, qui, malgré cette faible solubilité, rend d'éminents services dans certaines maladies, comme on le sait généralement. La difficulté avec laquelle la paracotoïne se dissout dans l'eau, la glycérine ou l'alcool n'empêcherait donc pas le médecin, à notre avis, d'employer cette substance dans des cas déterminés.

Nous avons néanmoins cherché une forme plus soluble de la paracotoïne. Il ne nous restait cepéndant à choisir que l'acide paracotoïnique.

Cet acide, comme nous l'avons dit plus haut, se produit lorsque la paracotoïne absorbe une molécule H^2O. Au premier abord on pourrait être tenté d'admettre que l'acide est à la paracotoïne ce que l'acide santonique $C^{15}H^{20}O^4$ est à la santonine $C^{15}H^{18}O^3$. Mais la transformation de la paracotoïne ou acide paracotoïnique est plus profonde que celle qui se passe dans la molécule de la santonine, car la paracotoïne, en absorbant de l'eau, prend de l'acidité; en effet, on ne parvient pas à régénérer la substance mère, au moyen de l'acide paracotoïnique. Néanmoins nous avons cru devoir effectuer aussi à l'aide de cette substance des essais physiologiques et thérapeutiques.

Le docteur Burkart, à notre désir, a également essayé cet acide dans le sens indiqué. Il nous écrit à ce sujet que l'acide paracotoïnique possède une faible odeur et une faible saveur aromatique, qu'il n'irrite que peu la muqueuse buccale, qu'il active un peu la sécrétion de la salive, et que répandu sur les blessures et les tumeurs, il ne produit qu'une irritation insignifiante. L'estomac supporterait, sans être aucunement incommodé, des doses comprises entre 0gr.5 et 1 gramme.

Le docteur Burkart a trouvé que, quant au reste, l'acide paracotoïnique se montrait tout à fait indifférent. Il est également impossible de reconnaître une action thérapeutique spéciale à l'acide en question.

L'acide paracotoïnique a été employé dans ces trois cas, savoir : 1° chez une femme de 34 ans, affectée de pneumonia dextra et de diarrhée; 2° chez un homme de 40 ans, qui avait été atteint d'un catarrhe intestinal à la suite d'un refroidissement, et qui, sauf cette affection, était en parfaite santé; 2° chez un phthisique de 30 ans, souffrant de diarrhées persistantes qui résistaient à l'opium, au plomb, au tannin, au colombo, etc. Dans tous ces cas, l'emploi de l'acide paracotoïnique, même prolongé plusieurs jours, avait été inefficace. Seul, l'emploi de la paracotoïne arrêta des diarrhées.

Il est ainsi démontré que l'action favorable de la paracotoïne contre les diarrhées a tout à fait disparu dans l'acide paracotoïnique et la paracotoïne passant dans le sang agit mmédiatement sans s'être transformée en l'acide susdit.

Il suffit maintenant d'examiner les autres éléments des écorces de coto au point de vue de leur action physiologique. Parmi ces matières, les plus importantes quantitativement sont l'oxyleucotine, la leucotine et l'hydrocotoïne ; aussi le docteur Burkart a-t-il soumis ces trois corps à un examen physiologique et thérapeutique rigoureux, Il a constaté que ces trois corps exercent une action analogue à celle de la cotoïne et de la paracotoïne, mais excessivement faible, de telle sorte qu'il fallait prendre de grandes doses de ces substances pour obtenir le même effet qu'au moyen de la cotoïne et de la paracotoïne.

De là résulte aussi qu'il faut, dans la préparation, débarrasser la cotoïne, autant que possible, de ces corps concomitants, pour ne pas diminuer l'effet thérapeutique de cette cotoïne,

Voici, selon M. Burkart, l'ordre décroissant que les matières qui se rencontrent dans les écorces de coto occupent au point de vue thérapeutique, en tant que ces substances ont pu être essayées à cet égard : cotoïne, paracotoïne et le groupe de l'oxyleucotine, de la leucotine et de l'hydrocotoïne. Pour des raisons évidentes, il ne peut être question d'introduire ce dernier groupe dans la pratique therapeutique ; par contre, la paracotoïne constitue un excellent remède contre le catarrhe intestinal et le choléra ; mais la cotoïne surpasse notablement la paracotoïne pour la guérison des catarrhes de l'intestin. L'avenir nous apprendra si la cotoïne est propre aussi à guérir le *cholera asiatica.*

Observations finales

Le présent travail a révélé que les deux écorces de coto diffèrent essentiellement l'une de l'autre, au point de vue chimique, bien que l'on ait pu constater dans toutes deux le même acide, l'acide pipéronique. Ces différences concernent précisément les substances caractéristiques de cette écorce, car la véritable écorce de coto contient de la cotoïne et de la dicotoïne, mais pas de paracotoïne, de leucotine, d'oxyleucotine, de dibenzoyle hydrocotone et d'hydrocotoïne, tandis que nous avons rencontré dans l'écorce de paracoto les cinq dernières substances, mais pas de cotoïne ni de dicotoïne.

Ces matières se divisent en trois groupes, qui se distinguent chacun par des réactions particulières : le groupe de l'hydrocotone, le groupe de la cotoïne et le groupe de la paracotoïne.

Le premier groupe a pour base l'hydrocotone, alcool hexatomique. Ce corps possède la propriété de se colorer en bleu par l'acide nitrique concentré, tandis qu'il se forme une quinone nitrée, la dinitroquinone. Cette réaction chromatique persiste encore dans les dérivés de l'hydrocotone que nous avons rencontrés dans l'écorce de paracoto, ce qui indique peut-être qu'une partie seulement de l'hydrogène des six groupes d'hydroxyle est remplacée, dans l'alcool, par des résidus d'acide ou d'alcool. Malheureusement, nous n'avons pas encore réussi jusqu'à présent à introduire de l'acétyle dans ce corps. Pour résoudre cette question, l'un de nous (O. Hesse) fera des recherches dans ce sens.

L'hydrocotone est un polymère du propyle pyrogallol, corps que A. Hofmann (1) a préparé à l'aide de son éther méthylique, et présente une grande analogie avec l'hydrocérulignone, sans cependant être isomère avec elle. Il n'en pourrait être ainsi que si l'hydrocérulignone contenait 2 atomes d'hydrogène de plus.

Les trois corps du coto qui dérivent de l'hydrocotone sont :

Le dibenzoylehydrocotone :

$$= C^{18}H^{22}O^{4}.2\,C^{7}H^{5}O^{2}$$

La leucotine (diformyledibenzoylhydrocotone) :

$$= C^{18}H^{20}O^{2}\left\{\begin{array}{l}2\,C^{7}H^{5}O^{2}\\ 2\,CHO^{2}\end{array}\right.$$

L'oxyleucotine (diformylebenzoyleprotocatéchylhydrocotone) :

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 331.

$$= C^{18}H^{20}O^{2} \left\{ \begin{array}{l} C^{7}H^{5}O^{2} \\ C^{7}H^{5}O^{4} \\ 2\,CHO^{2} \end{array} \right.$$

Ces trois corps, quand on les chauffe, surtout quand on les fond avec de l'hydroxyde de potassium, subissent une décomposition plus ou moins forte, selon les circonstances. Quand on fond ces corps avec de l'hydrate de potassium, il se forme de la cotogénine, corps analogue au phénol et qui, sous l'influence d'une chaleur prolongée, forme de l'acide protocatéchique, en dégageant de l'hydrogène. La formation de cet acide précède apparemment celle de l'aldéhyde correspondant.

Dans cette transformation, ces trois matières produisent des substances qui appartiennent également à la classe des « catéchines, » dont plusieurs ont été étudiées, notamment par Gautier (1). Seulement, dans notre cas, il ne se produit pas de phloroglucène, mais de l'hydrocotone. L'hydrocotone est un alcool hexatomique, tandis que la phloroglucène est un alcool triatomique. Cette décomposition se produit, pour la leucotine, par exemple, de la manière suivante :

$$C^{24}H^{32}O^{10} + 5H^{2}O = C^{18}H^{24}O^{6} + C^{14}H^{14}O^{5} + 2CH^{2}O^{2}$$

Le second groupe des matières du coto comprend la cotoïne, la dicrotoïne et l'hydrocotoïne; il se distingue par ce fait que ses membres, en solution alcoolique, donnent une coloration rouge-brun foncé avec le perchlorure de fer, et quand on les chauffe avec de l'acide nitrique concentré, une coloration rouge sang, de laquelle une résine rouge se sépare pendant le refroidissement. Cette résine, qui est apparemment une nitro-combinaison, serait un corps de la nature des quinones.

Les formules empiriques de la cotoïne et de l'hydrocotoïne se distinguent par $C\,7H^{4}O^{2}$; on pourrait être tenté par là de considérer la cotoïne comme de la benzoylhydrocotoïne. Si cette hypothèse était exacte, il faudrait que l'on pût préparer à l'aide de l'hydrocotoïne, en y introduisant le groupe acétyle, un corps qui renfermerait de l'acétyle à la place du benzoyle. On a bien réussi, il est vrai, à introduire de l'acétyle dans la molécule de l'hydrocotoïne; seulement, comme la cotoïne elle-même absorbe 3 molécules d'acétyle, il faudrait, si la relation indiquée existait réellement, que l'hydrocotoïne absorbât effectivement 4 molécules d'acétyle, tandis que l'expérience apprend qu'une telle substitution se borne à 1 molécule d'acétyle seulement. Par conséquent, on ne peut pas admettre que la cotoïne soit de la benzoylhydrocotoïne.

A cela, vient s'ajouter une seconde considération, savoir que l'hydrocotoïne possède peut-être une formule double de celle que nous avons admise plus haut. L'hydrocotoïne pourrait donc être l'éther benzoïque mixte d'un phénol hexatomique $C^{14}H^{16}O^{2}$:

$$C^{14}H^{14}O^{2} \left\{ \begin{array}{l} (O\ .\ C\,7H^{5}O)^{2} \\ (O\ .\ CH^{3})^{2} \end{array} \right.$$

On ne résoudra cette question que si l'on parvient à préparer ce phénol et à l'observer sous forme de vapeur.

La cotoïne paraît dériver d'un phénol qui contient également C^{14}. Mais, vu des expériences faites sur ce point, il est vraisemblable que ce phénol contient, indépendamment de plusieurs groupes d'hydroxyde, un groupe d'aldéhyde CHO. Si nous considérons maintenant que, dans la cotoïne, chaque hydrogène des groupes d'hydroxyle peut être remplacé par 1 molécule d'acétyle et qu'enfin un tel atome d'hydrogène est déjà représenté par le benzoyle, il en résulte, à notre avis, que la constitution de cette combinaison est :

$$CHO\ .\ C^{14}H^{9}\ . \left\{ \begin{array}{l} 3(OH) \\ O\ .\ C^{7}H^{5}O \end{array} \right.$$

(1) *Chemische Centralblatt*, 1877, p. 790; 1878, p. 303.

Le troisième groupe des substances du coto n'est représenté, pour le moment, que par la cotoïne et l'acide paracotoïnique.

Ces deux matières prennent, sous l'influence de l'acide nitrique concentré, une coloration qui varie entre le jaune et le jaune-brun.

Par fusion avec l'hydroxyde de potassium, la paracotoïne, après s'être transformée en acide paracotoïnique, donne beaucoup d'acide protocatéchique, une résine brune et un peu d'acide formique. Ce résultat paraît indiquer que la paracotoïne est un dérivé de l'acide protocatéchique. Peut-être est-elle un éther de cet acide.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la paracotoïne donne, par ébullition avec la lessive de potasse, deux matières qui rappellent le pipéronal ou l'acide pipéronique. Ce résultat permet de penser avec vraisemblance que la paracotoïne a quelque relation avec ces substances. Nous avons été amenés par là à rechercher si les écorces de coto contiennent du pipéronal; mais nos essais ont donné un résultat négatif. Par contre, nous avons trouvé l'acide pipéronique qui, depuis longtemps, avait déjà été préparé synthétiquement ailleurs. La synthèse, dans le cas actuel, avait donc précédé la découverte de la substance dans le règne végétal. Nous sommes parvenus, du reste, à nitroser cet acide et à en préparer la mononitrométhylepyrocatéchine ainsi que la dinitrométhylepyrocatéchine.

Pour ce qui concerne l'huile essentielle de l'écorce de paracoto, nous croyons qu'elle diffère totalement de celle que fournit la véritable écorce de coto. Mais il n'en résulte pas l'impossibilité que l'un ou l'autre élément de l'essence de paracoto soit contenu dans l'huile essentielle de la véritable écorce de coto. Nous avons pu décomposer l'huile essentielle de l'écorce de paracoto en cinq corps, parmi lesquels l'α-cotène et le β-cotène sont des hydrocarbures. L'une de ces essences dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée; l'autre le dévie faiblement à gauche. Les trois autres matières se sont montrées fortement oxygénées, l'α-cotol ayant une constitution représentée par la formule $C^{15}H^{24}O$, tandis que le β-cotol et le γ-cotol ont la commune formule $C^{28}H^{20}O^2$. L'α-cotol rappelle en quelque façon l'essence de cubèbe, avec laquelle il est isomère. Comme il a été affirmé que le camphre de cubèbe est un hydrate de l'essence de cubèbe, nous avons essayé de préparer une combinaison analogue, à l'aide de l'α-cotol. Mais cette expérience n'a pas conduit au résultat désiré.

Il y a apparemment une relation intime entre l'α-cotol, le β-cotol et le γ-cotol, relation exprimée peut-être par l'équation suivante :

$$2C^{15}H^{24}O + 6O = \underbrace{C^{28}H^{40}O^2}_{\alpha\text{-cotol et }\beta\text{-cotol.}} + 2CH^2O^2 + 2H^2O$$

Il est de fait que des quantités considérables d'acide formique ont pu être décelées dans de l'essence de paracoto conservée longtemps à l'air. Si l'on admettait que l'α-cotol soit réellement la source de cet acide, il n'y aurait certainement rien de surprenant à ce que le reste laissé par l'α-cotol formât deux groupements différents, l'une des molécules formant le β-cotol, l'autre molécule formant le γ-cotol.

Nous n'avons observé qu'aucune de ces cinq essences fût douée de propriétés physiologiques éminentes. Nous devons donc admettre, d'après ce qui précède, que les effets physiologiques de l'écorce de paracoto peuvent être attribués presque exclusivement à la paracotoïne, tandis que les effets de la véritable écorce de coto proviendraient de la cotoïne. Nous n'avons pas, du reste, étudié l'huile essentielle de cette dernière écorce, mais la cotoïne possédant toutes les excellentes propriétés qui sont attribuées, dans son pays à la véritable écorce de coto, ce fait nous décide à admettre que cette huile essentielle n'a pas de valeur particulière dans le sens indiqué.

Relativement aux quantités des matières présentes, il n'y a que deux corps du coto quo importent au médecin : ce sont la paracotoïne et la cotoïne. Ces deux corps se sont bien comportés comme agents thérapeutiques; on peut, d'après ce que nous savons actuellement, en préparer les quantités que l'on veut, car l'Amérique a pourvu le marché européen de quantités considérables de la matière première.

RECHERCHE DES ALCALOÏDES ACCESSOIRES

DANS LE SULFATE DE QUININE DU COMMERCE

Par M. le docteur G. Kerner.

(*Archiv der pharmacie*, t. XIII, fasc. 3; t. CCXVI, fasc. 3, de toute la collection.)

Sous ce titre, j'ai fait paraître, vers la fin de l'année 1862 (1), un mémoire, où sont exposées brièvement les propriétés des alcaloïdes du quinquina (d'après les études faites de 1856 à 1862), et où je présente une nouvelle méthode pour l'essai de la pureté commerciale du sulfate de quinine.

Cette méthode est l'essai par l'ammoniaque; elle porte mon nom, et, grâce à sa sûreté et à sa simplicité pratique, elle est aujourd'hui universellement répandue.

On a cherché à la remplacer ou à la compléter en la modifiant. Mais les nouveaux procédés ou ne donnent pas de résultats suffisants, ou, fort intéressants, en eux-mêmes, comme celui de Schrage, n'ont qu'une utilité purement scientifique et ne sont pas à la portée de tout le monde.

Partant de cette idée, que lorsqu'une chose est bonne, elle finit par se frayer un chemin d'elle-même, je n'avais jusqu'à présent éprouvé aucun besoin de faire de la progagande en faveur de la méthode ammoniacale. Je m'étais également abstenu de toute critique à l'encontre des autres méthodes qui, si elles ne remplissent pas le but, ont, pour la plupart, été à un degré quelconque utiles à la science, Aujourd'hui, cependant, je crois devoir sortir de ma réserve à cause du bruit que l'on fait depuis quelque temps autour d'une certaine méthode d'essai, qui est préconisée par O. Hesse.

Hesse a déclaré, encore l'année dernière (2), après l'avoir fait déjà plusieurs fois auparavant, que ma méthode est la plus facile et la meilleure; il lui reprochait seulement de ne déceler le sulfate de cinchonidine que lorsque sa proportion dans le sulfate de quinine n'est pas inférieure à 1 pour 100. Quelques mois après, il publie lui-même une méthode qu'il proclame supérieure à toutes celles qui avaient été décrites jnsqu'à ce jour. Or, cette méthode, au dire même de son auteur, néglige également 1 pour 100 de sulfate de cinchonidine.

Cet aveu suffirait évidemment pour prouver que la méthode de Hesse, qui, d'ailleurs, n'est qu'une combinaison de celle de Liebig et Zimmer, de la mienne et de celle du docteur Paul (3), ne saurait être *supérieure* à la méthode ammoniacale.

Mais la publication retentissante qui a été donnée à ce procédé, en Allemagne et à l'étranger, pouvant occasionner des malentendues et des erreurs fâcheuses, la nécessité s'impose, dans l'intérêt de tous ceux qui s'occupent du quinquina ou qui doivent en faire usage, de traiter à fond les questions essentielles relatives à l'essai de cette substance.

Plusieurs années avant d'avoir fait connaître la méthode ammoniacale, j'avais cherché à augmenter la sensibilité (pour les alcaloïdes secondaires de l'écorce de quinquina) de l'essai par l'éther dû à Liebig. J'épuisais, à cet effet, le sulfate de quinine avec un peu d'eau

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, de Frésénius, t. I, p. 150. Plus tard, aussi, dans le *Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie*, t. XVII, p. 321.

(2) *Archiv der Pharmacie*, t. CCXII, p. 317.

(3) *Pharmaceutical Journal and Transactions*, février 1877, p. 653, 672.

Le docteur Paul fait cristalliser du sulfate de quinine dans l'eau bouillante, et il agite l'eau-mère avec de l'éther. Il continue cette cristallisation jusqu'à ce que les eaux-mères, agitées avec de l'éther, ne donnent plus de trace de cinchonidine. Ce procédé a donc au moins l'avantage d'aboutir à un résultat qui fournit des données approchées d'analyse pondérale.

chaude, et j'essayais l'extrait par l'éther. J'avais donc à cette époque déjà suivi la méthode recommandée par Hesse, — laquelle repose en substance sur ce principe, que des portions de cinchonine, de quinidine et de cinchonidine sont moins solubles dans l'éther et s'en séparent plus facilement, lorsque la liqueur renferme en même temps très-peu d'hydrate de quinine, tandis que les solutions d'hydrate plus concentrées retiennent plus opiniâtrement les alcaloïdes secondaires. Mais ce procédé ne me parut ni assez pratique, ni assez sûr, pour pouvoir servir de base à un essai officinal. Voici pour quels motifs :

1° On sait que dans l'essai de Liebig, la couche de l'éther prend souvent une consistance gélatineuse, qui empêche d'observer les cristaux qui peuvent se former. Ce phénomène est moins fréquent, il est vrai, lorsqu'on opère sur l'extrait aqueux des sulfates de quinine, au lieu de la substance elle-même. Cependant, même dans ce cas, j'ai eu l'occasion de constater le même inconvénient et de m'assurer qu'il peut donner lieu à des appréciations erronées ;

2° Les alcaloïdes accessoires les plus fréquents (cinchonine, quinidine, cinchonidine), lorsqu'ils sont mêlés en petite quantité à la quinine, ne s'en laissent séparer d'une manière bien nette, que si les alcaloïdes purs ont été préalablement affranchis de leur eau d'hydratation par une haute température, et si l'on emploie de l'éther absolu (exempt d'eau et d'alcool) par petites portions fractionnées ;

3° On ne peut accorder à Hesse que son procédé puisse être exécuté avec l'éther ordinaire de toutes les pharmacies ; car on sait que l'éther officinal doit pouvoir se dissoudre dans l'eau, jusque dans la proportion de 10 pour 100 ; il peut donc renfermer des quantités variables d'alcool, et il présente, en effet, des différences sensibles sous ce rapport. Or, avec un éther renfermant 10 pour 100 d'alcool, le résultat de l'essai doit évidemment être autre qu'avec un éther n'en contenant que quelques centièmes ;

4° En outre de la force et de la pureté de l'éther, la régularité de la cristallisation des alcaloïdes secondaires dans ce liquide dépend encore des conditions de température et de pression. Par une chaleur d'été, par exemple, la formation des cristaux est beaucoup moins abondante et plus lente qu'à la température normale de 15° centigrades. Mais elle est surtout entravée et peut même être complétement supprimée, si l'on ferme le tube à réaction (quininomètre de Hesse), immédiatement après l'installation de l'essai, afin de prévenir l'évaporation ; car la pression intérieure se trouve alors légèrement augmentée (1).

Ainsi donc pour les opérations quantitatives, il est absolument insuffisant et nuisible de vouloir se régler d'après le temps que mettent les cristaux à se produire dans la couche d'éther. J'avais donc raison, il y a vingt ans, d'abandonner cette méthode et d'instituer l'essai par l'ammoniaque.

Pour l'exécution en pharmacie, j'ai fixé les proportions suivantes :

5 centimètres cubes d'ammoniaque, poids spécifique, 0.92; ou 7 centimètre cubes, poids spécique, 0.96; pour 5 centimètres cubes de solution de quinine saturée à froid (préparée avec 1 de substance et 10 d'eau).

En adoptant des chiffres ronds, je n'avais évidemment pas pour but de donner la plus grande précision possible à la réaction ; il s'agissait, au contraire, de pratiquer l'essai dans les limites qui peuvent raisonnablement être exigées dans le commerce. Ces limites sont aujourd'hui encore exactes, et parfaitement suffisantes, ainsi que je le démontrerai plus loin. Pour des besoins scientifiques on ne procéderait plus de même, et j'ai pris soin de l'indiquer dans mon Mémoire. Si je ne m'y suis pas étendu davantage à ce sujet, c'est uniquement parce que je voulais surtout ne pas laisser perdre de vue combien cette méthode est d'une exécution facile.

---

(1) Tout le monde connaît cette expérience. Lorsque, en été ou dans une pièce chauffée, on agite un vase renfermant de l'éther et qui n'est pas très-solidement bouché, le bouchon, après quelques instants, se soulève comme une soupape de sûreté.

PRINCIPE ET EXÉCUTION DE LA MÉTHODE AMMONIACALE PAR TITRAGE

Les principes qui servent de base à la méthode sont connus et il suffira de les rappeler en quelques mots.

Parmi les sulfates neutres des alcaloïdes du quinquina, le sulfate de quinine est le moins soluble dans l'eau froide; l'hydrate de quinine est de toutes les bases du quinquina celle qui est le plus facilement absorbée par l'ammoniaque. La solution, saturée à froid, de sulfate de quinine chimiquement pur renferme toujours une quantité constante d'alcaloïdes qui est précipitée de la solution par une quantité d'ammoniaque également constante, et dissoute de nouveau par un excès invariable de ce liquide. La réaction de cette redissolution peut s'observer, quand on en a un peu l'habitude, avec une grande précision (à une goutte près).

D'après cela, si l'on connaît le volume de liqueur ammoniacale, nécessaire pour produire cette réaction avec un volume déterminé d'une solution de sulfate de quinine parfaitement pur, saturée à froid, la quantité d'ammoniaque employée en plus pour un sulfate donné, indiquera très approximativement la quantité absolue des alcaloïdes secondaires (il s'agit surtout de connaître la proportion de la cinchonidine).

Les solutions titrés, lorsquelles sont conservées, ne restent pas longtemps invariables; il en est de même des solutions ammoniacales. C'est pourquoi il est bon de préparer ces solutions chaque fois que l'on veut exécuter l'essai.

La quinine normale et ses solutions.

Malgré l'inégale solubilité de ses sels, la préparation d'un sulfate de quinine absolument pur est plus difficile qu'on ne croit. Selon Hesse (1), on y réussit parfaitement, en faisant cristalliser une seule fois de la quinine du commerce qui a supporté l'épreuve ammoniacale. Je l'avais cru également, mais je me suis convaincu que de très-petites portions de cinchonidine adhèrent avec une grande ténacité au sulfate de quinine et cristallisent avec lui, et que, pour l'en débarrasser, il est souvent nécessaire de faire cristalliser trois et même jusqu'à six fois, sous addition de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Les solutions saturées des meilleures quinines du commerce, soumises à l'essai ammoniacal, présentent de légères différences, suivant que, pour les préparer, on a employé, comme rapport de l'excès de substance à l'eau : 1 : 10, 1 : 100, 1 : 250, 1 : 500, etc. Ces différences diminuent après chaque cristallisation, et l'on peut considérer le sulfate comme chimiquement pur, lorsque dans toutes ces proportions (1 : 10 — 1 : 700) il exige la même quantité d'ammoniaque pour la réaction finale; il faut en outre que le sulfate de quinine resté insolube après la digestion, traité de nouveau à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau, exige encore la même quantité d'ammoniaque pour le titrage.

Il y a, on le sait, deux moyens de préparer des solutions aqueuses saturées à une température déterminée :

1° On chauffe la substance avec de l'eau au-dessus de la température demandée, et on le laisse refroidir;

2° On fait digérer la substance pulvérisée à la température voulue.

Ces deux manières de procéder ont chacune un défaut. Dans la première il y a une trés-légère sursaturation ; dans la seconde, une très-petite quantité d'eau peut rester non saturée. Pour le sulfate de quinine cependant, ces défauts n'existent que dans des limites fort restreintes, et dépassent rarement un dixième de centimètre cube de liqueur ammoniacale.

Il faut seulement avoir soin de seconder soit la saturation, soit la recristallisation, par une agitation fréquente et un repos prolongé (dix à douze heures).

Lorsqu'on fait cristalliser une solution de sulfate de quinine neutre dans l'eau bouil-

---

Archiv der Pharmacie, t. CCXIII, p. 493.

lante (sans addition d'acide), il se produit de petites quantités de sel basique peu soluble; on reconnaît par le titrage à l'ammoniaque qu'il en est de même quand on opère de cette manière la cristallisation répétée de la quinine *normale*. Les eaux-mères demandent alors, après chaque cristallisation, un surplus d'ammoniaque très-faible, mais appréciable; c'est que la trace de sel basique formée reste dans les cristaux, et la liqueur contient un peu plus de sel soluble. (Voir les analyses.)

Mode d'exécution du titrage.

Il est très-simple. Comme liqueur ammoniacale, on emploie de préférence l'ammoniaque double, d'un poids spécifique de 0.92, qu'on trouve dans le commerce. Pour l'essai qualitatif, il suffit de s'assurer que la solution a cette densité. Pour le titrage il faut, ainsi que je l'ai dit, préparer chaque fois une solution réglée sur la quinine normale. La quantité de quinine normale pour préparer la solution normale est indifférente; il suffit qu'elle soit en excès. Mais pour les solutions de la quinine à essayer, il est nécessaire d'observer un rapport fixe : le meilleur est celui de une partie substance pour deux parties eau.

On écrase 5 grammes de sulfate de quinine dans un vase d'agate ou de porcelaine, avec de l'eau distillée froide, on en fait une bouillie homogène que l'on vide dans un verre fermé par un bouchon; on emploie en tout 50 centimètre cubes. On place alors le vase dans l'eau chaude (50° centigrades environ), on agite vigoureusement; puis on abaisse la température en plongeant le vase dans l'eau froide, et en agitant. Ou bien, sans chauffer, on fait digérer pendant douze à dix-huit heures, en agitant fréquemment. — J'emploie le plus souvent ce dernier moyen. — On place ensuite les verres (la solution normale et la liqueur ammoniacale) dans l'eau froide et l'on passe les solutions saturées de quinine à travers un filtre de papier sec, quand la température est devenue uniforme partout. La température de l'air et de l'eau varient généralement entre 12 et 24° centigrades. Elle n'est pas indifférente pour le résultat absolu du titrage; mais elle est sans importance pour le résultat relatif, qui ici est suffisant.

Ainsi il n'est pas nécessaire de maintenir une basse température déterminée, si la solution normale est préparée et filtrée en même temps et au même degré de chaleur.

Pour mesurer la liqueur ammoniacale, je me suis servi d'une longue burette graduée (en $^1/_{20}$ de centimètre cube), avec laquelle on pouvait évaluer jusqu'à $^1/_{100}$ de centimètre de liquide. Pour la solution de sulfate de quinine, on emploie une pipette contenant exactement 10 centimètres cubes, au moyen de laquelle on transporte ces liquides dans les tubes à réaction qui, autant que possible, doivent avoir le même diamètre. Le titrage s'exécute de la manière que j'ai indiquée.

On laisse couler en une seule fois, de la burette, 5 centimètres cubes d'ammoniaque dans les 10 centimètres cubes de solution de quinine; on ferme l'éprouvette avec le doigt, et on la retourne deux ou trois fois, sans agiter. La plus grande partie de la quinine est précipitée puis redissoute, mais la liqueur est restée trouble. On ajoute alors de l'ammoniaque par portions de 0.3, 0.2 et 0.1 de centimètre cube, et enfin par gouttes, chaque fois en retournant à plusieurs reprises le tube, et l'on voit si la liqueur est devenue parfaitement limpide. Il est bon d'attendre cinq ou dix minutes avant d'ajouter une nouvelle portion d'ammoniaque. Avec une certaine habitude on arrive à saisir avec précision le moment où la réaction est terminée, c'est-à-dire celui de l'apparition de la limpidité parfaite.

En employant 5 grammes de sulfate de quinine et 50 centimètres cubes d'eau, on obtient au moins 40 centimètres cubes de filtratum qui suffisent pour répéter quatre fois l'expérience. On prend la moyenne des résultats, qui se rapporte à 1 gramme de substance. En titrant en même temps les solutions normales de quinine, on trouve le titre exact de l'ammoniaque; et l'excédant d'alcali employé pour la solution du sulfate en expérience, indique la quantité de sulfate de cinchonidine qu'il renferme; cette indication est très-approximativement exacte; dans tous les cas, beaucoup plus exacte que par toute autre méthode de dosage.

Ainsi qu'on le verra par les analyses, $0^{cc}.288$, ou en chiffres ronds, $0^{cc}.1$ d'ammoniaque de 0.92, correspondent à 1 milligramme de sulfate de cinchonidine cristallisé, pour les proportions de 0.1 pour 100 dans le sulfate de quinine. Les erreurs pouvant résulter de l'observation ne s'élevant qu'à 0.1 ou tout au plus à 0,15 de centimètre cube, l'exactitude du résultat est aussi grande qu'on peut le désirer, vu qu'il ne saurait y avoir d'erreur commise dépassant $^1/_{50}$ ou $^1/_{20}$ pour 100.

Je fais remarquer expressément que je n'ai en vue que l'essai des sulfates de quinine qui supportent l'épreuve officinale par l'ammoniaque, c'est-à-dire renfermant depuis 0 jusqu'à 1 ou 1 $^1/_2$ pour 100 de cinchonidine.

Si l'on voulait titrer des solutions aqueuses au dixième d'un sulfate contenant plus de 2 pour 100 de sulfate de cinchonidine, les résultats seraient inexacts, parce que la solution renfermerait alors trop d'alcaloïde étranger. L'ammoniaque que l'on ajoute, produit, dans ce cas, un précipité de gros flocons volumineux qui se redissolvent difficilement, ou bien il se forme des nuages gélatineux qui ne permettent pas de distinguer exactement la fin de la réaction.

Ces inconvénients cependant peuvent tous être complétement évités.

Pour cela, suivant la nature et l'intensité du trouble observé pendant l'essai qualitatif préalable, on étend les extraits au dixième avec des quantités différentes de quinine normale, ou bien on emploie les solutions saturées dans de plus fortes proportions : 1 partie de substance pour 50, 100, 200 parties d'eau. Pour ce genre de préparation, il est préférable d'introduire les mélanges dans l'eau chaude. (*Voy.* A. 2.) Pour ces extraits plus étendus les erreurs d'observations peuvent atteindre jusqu'à 0.1 pour 100.

Analyses démonstratives.

A. — *Quinine normale.* — Solutions saturées de sulfate de quinine pur, préparées d'après A. 2; titrage avec l'ammoniaque du commerce de 0.92 (1).

Expérience 1. — Température : 15°.5 centigrades.

5 centimètres cubes de sulfate normal + 50 centimètres cubes d'eau (froid) : 5 centimètres cubes. ont demandé $2^{cc}.85$; rapporté à 10 centimètres cubes : $5^{cc}.70$ Amm.

5 centimètres cubes de sulfate normal + 50 centimètres cubes d'eau (chaud) : 5 centimètres cubes. ont demandé $2^{cc}.90$; rapporté à 10 centimètres cubes : $5^{cc}.80$ Amm.

Expérience 2. — Température : 14° centigrades. Amm. Q.

10 centimètres cubes de sulfate normal + 100 centimètres cubes d'eau (froid) : 10 centimètres cubes. ont demandé : { $5^{cc}.65$ $5^{cc}.63$ $5^{cc}.63$ / $5^{cc}.63$ $5^{cc}.60$ Amm. } moyenne : $5^{cc}.622$ Amm.

10 centimètres cubes de sulfate normal + 100 centimètres cubes d'eau (à chaud).

10 centimètres cubes ont demandé : { $5^{cc}.70$ $5^{cc}.65$ $5^{cc}.65$ / $5^{cc}.66$ $5^{cc}.68$ Amm. } = moyenne : $5^{cc}.662$ Amm.

Expérience 3. — Température : 18° centigrades. Amm. Q.

5 centimètres cubes de sulfate normal + 1000 centimètres cubes d'eau (à froid).

10 centimètres cubes ont demandé : { $5^{cc}.68$ $5^{cc}.65$ $5^{cc}.67$ / $5^{cc}.68$ $5^{cc}.62$ $5^{cc}.65$ } moyenne : $5^{cc}.658$ Amm.

5 centimètres cubes de sulfate normal + 1000 centimètres cubes d'eau (à chaud).

10 centimètres cubes ont demandé : { $5^{cc}.60$ $5^{cc}.65$ $5^{cc}.68$ / $5^{cc}.68$ $5^{cc}.66$ } moyenne : $5^{cc}.654$ Amm.

---

(1) Par le mot *à froid,* on entend des solutions saturées pour lesquelles on n'a pas employé de chaleur. Le mot *à chaud* signifie qu'au commencement de l'expérience, on a introduit le tube dans l'eau chaude.

Lorsque les solutions de quinine normale ont été mélangées avec de l'ammoniaque jusqu'à la réaction finale, en laissant reposer pendant quelques heures (de douze à vingt-quatre heures), on obtient de beaux dépôts d'hydrate de quinine cristallisé. C'est là un bon moyen pour obtenir rapidement de petites quantités de cette substance.

Expérience 4. — Température : 15° centigrades. Amm. R.

5 centimètres cubes de sulfate normal + 1000 centimètres cubes d'eau (à froid).
10 centimètres cubes ont demandé : 5.80 5.78 5.80. Moyenne : 5.793 Amm.
5 centimètres cubes de sulfate normal + 1000 centimètres cubes d'eau (à chaud) : 10 centimètres cubes. ont demandé : 5.80 5.80 5.80. Moyenne : 5.80 Amm.

Expérience 5. — Température : 16° centigrades. Amm. S. (Poids spécifique : 0.916.)
Mélanges en proportions variables.

1 centimètre cube de sulfate normal + 50 centimètres cubes d'eau (à chaud) : 10 centimètres cubes. ont demandé : 5.19 5.20 5.18 5.18. Moyenne : 5.187 Amm.
1 centimètre cube de sulfate normal + 100 centimètres cubes d'eau (à chaud) : 10 centimètres cubes. ont demandé : 5.20 5.18 5.18. Moyenne : 5.186 Amm.
1 centimètre cube de sulfate normal + 200 centimètres cubes d'eau (à chaud) : 10 centimètres cubes. ont demandé : 5.20 5.17 5.20 5.18. Moyenne : 5.187
1 centimètre cube de sulfate normal + 400 centimètres d'eau (à froid) : 10 centimètres cubes. ont demandé : 5.20 5.18 5.20 5.16. Moyenne : 5.185 Amm.

Expérience 6. — Température : 15° centigrades. Amm. Q.

Mélanges avec les mêmes proportions, soit à chaud ou à froid.

	A froid.		A chaud.	
5 centimètres cubes de sulfate normal + 50^{cc} d'eau.				
10 centimètres cubes ont demandé................	6^{cc}.25	6^{cc}.19 Amm.	6^{cc}.23	6^{cc}.25 Amm.
5 centimètres cubes de sulfate normal + 250^{cc} d'eau.				
10 centimètres cubes ont demandé................	6^{cc}.35	6^{cc}.37 Amm.	6^{cc}.40	6^{cc}.40 Amm.
5 centimètres cubes de sulfate normal + 500^{cc} d'eau.				
10 centimètres cubes ont demandé................	6^{cc}.55	6^{cc}.53 Amm.	6^{cc}.50	6^{cc}.50 Amm.
5 centimètres cubes de sulfate normal + 1000^{cc} d'eau.				
10 centimètres cubes ont demandé................	6^{cc}.46	6^{cc}.42 Amm.	6^{cc}.45	6^{cc}.49 Amm.

Expérience 7. — Sulfate de quinine normal cristallisé plusieurs fois dans l'eau chaude.

	Température : 22. Amm. S.		
10 centimètres cubes d'eau-mère de la première cristallisation ont demandé.	6^{cc}.43	6^{cc}.45	6^{cc}.42
10 — d'eau-mère de la seconde cristallisation ont demandé.	6^{cc}.50	6^{cc}.50	6^{cc}.50
10 — d'eau-mère de la troisième cristallisation ont demandé.	6^{cc}.55	6^{cc}.55	6^{cc}.58

B. — Titrage du sulfate de cinchonidine dissous dans la quinine normale en quantité dosée exactement.

I^{re} SÉRIE D'EXPÉRIENCES

Expérience 1. — Titre de l'ammoniaque fixé à l'aide de la quinine normale.

α. 10 centimètres cubes de quinine normale + 1000 centimètres cubes d'eau (fr.)

10 centimètres cubes ont demandé { 5.85 5.83 5.83 / 5.80 5.82 5.81 } Moyenne : 5^{cc}.832 Amm.

β. 10 centimètres cubes de quinine normale + 1000 centimètres cubes d'eau (ch.)

10 centimètres cubes ont demandé { 5.95 5.90 5.91 / 5.90 5.92 5.93 } Moyenne : 5^{cc}.912 Amm.

La solution *b*, 1, α, a été employée pour les expériences qui suivent; le titre de l'ammoniaque était donc de 5^{cc}.832 pour 10 centimètres cubes de solution de quinine normale.

Expérience 2. — 0^{cc}.005 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de quinine normale.

		Dans 1 milligramme de sulfate de cinchonidine.
10 centimètres cubes ont demandé : 6^{cc}.10, 6^{cc}.12, 6^{cc}.09, 6^{cc}.12		—
En moyenne : 6^{cc}.107 Amm............................	=	0^{cc}.275 Amm.

Expérience 3. — 0.015 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de quinine normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 6.65 6.61 6 65 6.65
Moyenne : 6.640 Amm............................... = 0^{cc}.269 Amm.

Expérience 4. — 0.020 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de quinine normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 7.03 7.01 7.02 7.02
Moyenne : 7.020 Amm. . . . . = 0^{cc}.297 Amm.

Expérience 5. — 0.025 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de quinine normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 7.30 7.28 7.31 7.22
Moyenne : 7.277 Amm. . . . . = 0^{cc}.289 Amm.

Expérience 6. — 0.050 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de quinine normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 8.74 8.85 8.83 8.85
Moyenne : 8.817 Amm. . . . . = 0^{cc}.298 Amm.

Expérience 7. — 0.100 sulfate de cinchonidine + 50^{cc} quinine normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 12.20, 12.15. Par milligr. 0.317.
La réaction finale n'ayant pas été très-distincte, on employa 5 centimètres cubes de la solution 7, étendue de 5 centimètres cubes de quinine normale; le mélange a demandé 8.70, 8.70. Par milligramme : 0.286. . . . . 0^{cc}.301 Amm.

II^{e} SÉRIE D'EXPÉRIENCES

Expérience 1. — Titre préparé comme dans l'expérience 1 de la 1re série.
(Température : 18° centigrades.)
10 centimètres cubes ont demandé : 5.68, 5.65, 5.67, 5.68
5.62, 5.65 Amm. En moyenne . . . . 5^{cc}.658 Amm.

Expérience 2. — 0.005 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de solution normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 5.90, 5.90, 5.86, 5.88
En moyenne : 5.885 Amm. . . . . = 0^{cc}.227 Amm.

Expérience 3. — 0.010 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de solution normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 6.25, 6.27, 6.25, 6.28
En moyenne : 6.262 Amm. . . . . = 0^{cc}.302 Amm.

Expérience 4. — 0.015 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de la solution normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 6.58, 6.60, 6.55, 6.58
En moyenne : 6.577 Amm. . . . . = 0^{cc}.306 Amm.

Expérience 5. — 0.025 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de solution normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 7.12, 7.18, 7.20, 7.16
En moyenne : 7.165 Amm. . . . . = 0^{cc}.301 Amm.

Expérience 6. — 0.05 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de solution normale.
10 centimètres cubes ont demandé : 8.67, 8.70, 8.68, 8.68
En moyenne : 8.710 Amm. . . . . = 0^{cc}.302 Amm.

Expérience 7. — 0.15 de sulfate de cinchonidide + 50 centimètres cubes de solution normale.
α. 5 centimètres cubes de cette solution, étendue de 5 centimètres cubes de solution normale, ont demandé 10.12 = 0^{cc}.297 Amm.
β. 2^{cc}.5 de cette solution, étendue de 7^{cc}.5 de solution normale, ont demandé 7^{cc}.75. . . . . = 0^{cc}.278 Amm.

Expérience 8. — 0.10 de sulfate de cinchonidine + 50 centimètres cubes de solution normale.
5 centimètres cubes de cette solution, étendus de 5 centimètres cubes de solution normale, ont employé : 8.75, 8.68, 8.70
En moyenne : 8^{dc}.710 Amm . . . . 0^{cc}.305 Amm.

De la moyenne obtenue dans ces deux séries d'expériences, il résulte que, dans ce titrage, s'il est exécuté suivant la règle, 1 milligramme de cinchonidine se reconnait lorsqu'il faut employer un excédant d'ammoniaque (poids spécifique : 0.92 environ) de 0^{cc}.288, ou, en chiffres ronds, $^{3}/_{10}$ de centimètre cube.

Mais, et je reviendrai encore sur ce point à la fin de ce travail, dans le commerce, il est absolument superflu de pousser l'essai jusqu'à ce degré de précision. Et tout ce que j'ai dit sur ce titrage a eu seulement pour but de prouver que la méthode ammoniacale non-seulement remplit le but, mais qu'elle suffit bien au delà, et que, par conséquent, il est inutile de vouloir la remplacer par une autre ne représentant aucune certitude.

Depuis quelque temps, on rencontre de plus en plus dans le commerce de grandes quantités d'écorces de quinquina dans lesquelles la quinine est mêlée à de fortes proportions de cinchonidine, et qu'à cause de cela il est plus difficile de débarrasser des dernières traces de cet alcaloïde. On a vu plus haut que cela n'est possible que par des cristallisations répétées, opérations qui occasionnent toujours une perte notable de quinine. Il serait aussi dispendieux qu'inutile de vouloir rechercher la pureté absolue de la quinine, pour les besoins du commerce et de la thérapeutique; la cinchonidine d'ailleurs agit d'une manière très-analogue. Il est nécessaire seulement de fixer une limite pour le degré de précision qui doit être obtenu. Or, la méthode par l'ammoniaque donne, sous tous les rapports, des résultats certains, et elle a en outre l'avantage de dispenser de l'usage de la loupe, de l'observation à la montre, et de ne présenter aucun phénomène pouvant rendre le résultat douteux.

Ceux qui voudraient se rendre compte dans quelle proportion la cinchonidine dépasse la limite suffisante, pourraient y arriver d'une manière rapide au moyen de la même méthode ammoniacale, en en modifiant légèrement le mode d'exécution.

On prend 5 centimètres cubes de l'extrait aqueux que l'on a préparé pour l'essai (1 : 10 à 15° centigrades). On les introduit, non dans un tube à réaction ordinaire, mais dans un cylindre de 10 centimètres cubes divisé en dixièmes de centimètres cubes (on s'en procure facilement dans le commerce). On ajoute d'abord 3 centimètres cubes seulement d'ammoniaque forte (poids spécifique : 0.92) et on rince. Le mélange est encore fort trouble, dans la majorité des cas. On ajoute en agitant de l'ammoniaque, par petites portions, puis par gouttes, jusqu'à ce que la réaction finale (limpidité parfaite) se produise.

La quantité exacte d'ammoniaque pour 5 centimètres cubes de solution de quinine est donnée par une lecture directe. Si l'on admet que 5 centimètres cubes d'ammoniaque, employés pour 5 centimètres cubes de quinine, correspondent, en chiffres ronds, à 1 pour 100 de sulfate de cinchonidine, et que la transparence parfaite de la liqueur, obtenue seulement avec 3 centimètres cubes d'ammoniaque, indique zéro cinchonidine; le nombre de centimètres cubes d'ammoniaque employés (entre $0^{cc}.3$ et $0^{cc}.5$) fera connaître (avec une approximation beaucoup plus grande que par tout autre procédé) la petite quantité de cinchonidine, qui varie dans les limites de quelques dixièmes pour 100. Dans tous les cas, on peut par ce moyen comparer entre eux d'une manière très-précise différents sulfates de quinine.

Dans la pratique, cette manière de procéder est plus que suffisante. Dans les cas douteux, cependant, et pour des besoins scientifiques, on ne négligera pas d'exécuter le titrage d'après la prescription régulière donnée plus haut, en préparant chaque fois une solution ammoniacale réglée sur la quinine normale.

L'essai par l'ammoniaque décèle des quantités minimes de *sulfate de cinchonidine* contenues dans le sulfate de quinine. La *quinidine* est plus soluble dans un excès d'alcali que la cinchonidine.

Dans la très-grande majorité des cas, lorsqu'un sulfate de quinine ne supporte pas l'essai officinal, il renferme, comme impureté, de la cinchonidine, peut-être aussi des traces de cinchonine; la présence de la quinidine comme impureté est, au contraire, très-rare, car il est très-peu d'écorces du commerce qui renferment cet alcaloïde dans une assez grande proportion pour qu'il passe dans la quinine brute des fabriques et se retrouve encore dans le produit raffiné.

On voit quelquefois des quinines du commerce renfermant beaucoup de quinidine; mais alors on est en présence d'un mélange (falsification) et non d'une impureté (adhérence par cristallisation commune). De telles préparations ne soutiennent pas l'épreuve ammoniacale, tandis que l'essai par l'éther les laisse passer inaperçues.

Une question beaucoup plus importante, au point de vue de la valeur et de l'action du sulfate de quinine, c'est la proportion d'eau de cristallisation et d'eau adhérente.

Généralement, on donne au sel neutre la formule :

$$A = 2C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2SO^4 + 7H^2O$$

Hesse est arrivé à la formule :

$$B = 2C^{20}H^{24}Az^2O^2, H^2SO^4 + 7.5H^2O$$

et même à la formule :

$$C = 2C^{20}H^{24}Az^2O^2, H^2SO^4 + 8H^2O$$

Mes propres expériences concordent avec la formule A, qui donne 7 équivalents d'eau de cristallisation.

L'air sec et une température moyenne font perdre à la longue au sulfate cristallisé 5 équivalents d'eau de cristallisation au 10.32 pour 100, et il se forme la combinaison :

$$D = 2C^{20}H^{24}Az^2O^2, H^2SO^4 + 2H^2$$

avec 4.60 pour 100 H^2O et 82.86 pour 100 d'alcaloïde anhydre.

Ce corps a une densité plus grande que le sel A, avec 14.45 d'eau; mais cette densité est constante, puisque, séché encore à 100, il ne perd que très-peu d'eau. Ce n'est qu'entre 100 et 115 degrés que les 2 équivalents H^2O restants sont séparés; on obtient alors le sel anhydre :

$$E = 2C^{20}H^{24}Az^2O^2, H^2SO^4 \text{ avec } 86.86 \text{ pour } 100$$

d'alcaloïde anhydre. Quant à l'eau de combinaison, elle ne saurait évidemment être isolée sans détruire la substance elle-même. La combinaison anhydre E est très-hygroscopique; elle absorbe à l'air jusqu'à 2 équivalents d'eau, mais jamais davantage. Il conviendrait donc d'adopter officinalement le sel D, avec 2 équivalents d'eau de cristallisation. Ce sel ne pouvant être hydraté artificiellement sans que la manœuvre soit trahie par un changement apparent.

On pourrait y arriver par deux moyens :

En cherchant, dans les préparations à essayer, la proportion d'alcaloïde anhydre, et en calculant d'après elle l'eau de cristallisation, ou bien en déterminant celle-ci directement. La première méthode donne de très-beaux résultats, mais elle demande une grande pratique; la seconde est accessible à quiconque sait manier une balance de précision. Elle demande très-peu de travail, si l'on a à sa disposition de petites armoires à sécher, avec thermo-régulateur de Reichert, appareil qui ne doit manquer dans aucun laboratoire chimique ou pharmaceutique qui brûle du gaz.

On pèse une partie aliquote (de 1 à 2 grammes) de sulfate de quinine à essayer dans un vase exactement taré (de préférence, un vase de verre à parois très-minces). On recouvre le vase de papier buvard et on l'abandonne pendant quelques heures dans un endroit chauffé à 80 ou 100 degrés (sur un bain de vapeur), où on le laisse jusqu'à ce que la substance ait pris un aspect complétement pulvérulent. On achève ensuite le séchage à une température plus élevée dans les armoires à sécher munies d'un thermo-régulateur. On fixe le régulateur d'abord à 105 degrés; puis, au bout de demi-heure, on le fait monter à 110 degrés, et finalement, pendant quinze ou vingt minutes, à 115 degrés. Le vase, encore chaud, est porté sur de l'acide sulfurique, sous une cloche à sécher; puis, on laisse refroidir et on pèse. Dans cette pesée, on a soin de placer dans la cage de la balance du chlorure de calcium ou autres substances semblables. Après avoir noté le poids marqué par la balance, on répète le séchage à 115 degrés (pendant dix minutes) et le pesage, jusqu'à ce que les résultats concordent rigoureusement.

Un sulfate de quinine du commerce bien desséché doit perdre, par ces opérations, au plus 14.5 à 14.6 pour 100 de son poids. Moins le produit perd de poids, plus il est actif, et plus aussi est grande sa valeur vénale. Ceci est donc beaucoup plus important que quelques traces de cinchonidine que l'on pourrait encore trouver au-dessous de la limite de l'essai par l'ammoniaque.

L'EAU ET L'AIR

SIX leçons professées devant un jeune auditoire.

Par M. le docteur JOHN TYNDALL,

Professeur de physique à l'Institution royale de la Grande-Bretagne.

LEÇON Ire.

Il y a cinquante-deux ans, en 1827, M. Faraday commença la première série de leçons pour la jeunesse en ces lieux mêmes, et ces leçons ont été continuées chaque année, aux fêtes de Noël, depuis cette époque jusqu'à ce jour. Plusieurs années avant sa mort, alors qu'il avait résilié toutes les autres fonctions, il avait conservé l'habitude de donner ses leçons de Noël aux jeunes garçons et aux jeunes filles, car il jugeait de la plus grande importance de ne pas les laisser grandir au milieu de ce merveilleux système de la nature où nous vivons, sans leur en donner quelque connaissance. Il est incontestable, pour moi, qu'il faut attribuer à cette touchante initiative de Faraday le grand intérêt que l'on porte aujourd'hui à l'éducation scientifique de la jeunesse.

On appelle quelquefois *science naturelle* la connaissance des phénomènes et des lois de la nature. La Société royale, par exemple, qui a été fondée, il y a deux cent vingt ans, déclara qu'elle avait pour but *le perfectionnement des sciences naturelles*, et je crois que ceux qui sont ici réunis dans la Royal Institution, fondée il y a quatre-vingts ans, se joindront à nous, pendant cette quinzaine, pour travailler dans le vaste champ où s'acquiert la *science naturelle*.

J'ai choisi pour cette série de leçons l'étude des deux substances les plus familières : l'eau et l'air. L'eau est un élément très-commun de l'alimentation. Si l'on prend un homme, du poids de 70 kilogrammes, et si l'on pèse les muscles de cet homme séparément de ses os, ces muscles pèseront environ 29 kilogrammes; mais si l'on fait dessécher ces muscles, de manière à les convertir en une masse sèche, leur poids sera réduit à 7 kilogrammes, de sorte que, sur les 29 kilogrammes, il y a environ 22 kilogrammes d'eau pure. Vous m'accorderez donc que je n'ai pas tort de dire que l'eau est un élément très-important de nourriture. Chaque côtelette de mouton et chaque bifteck que vous consommez contient de l'eau dans cette proportion.

Mais cette eau ne sert pas seulement à nous nourrir sous cette forme : nous la buvons aussi directement. D'où vient notre eau potable? Certes, chacun de vous, pour peu qu'il réfléchisse, me dira aussitôt qu'elle vient des nuages. Comment y est-elle allée? La réponse complète à cette question sera faite en son temps. Pour l'instant, nous savons, ou, dans tous les cas, nous admettons que l'eau vient tout d'abord des nuages. Si nous suivons, en remontant, le cours de la Tamise, nous voyons que le grand fleuve que nous avons ici, à Londres, reçoit, à droite et à gauche, d'autres rivières, jusqu'à ce que nous finissions par arriver aux monts Costwold, d'où ce qui est ici la Tamise descend sous forme d'un petit ruisseau. A ce ruisselet se joignent d'autres petits cours d'eau, à droite et à gauche, à mesure qu'il descend, et il prend à la fin la largeur et le volume d'un fleuve, lorsqu'il parvient à Londres. Or, cette eau, qui vient des monts Cotswold, tombe en pluie sur ces hauteurs. Mais cette eau ne coule pas seulement sur la surface des vallées qui la recueillent et en forment des rivières qui se rendent à la mer, elle entre aussi en partie dans la terre, pénètre dans son sein, et rejaillit çà et là en sources transparentes. Telle est l'origine de l'eau de source. Elle vient originellement des nuages, s'infiltre dans le sol et s'accumule quelque part, d'où elle sort ensuite en formant notre source limpide.

Maintenant, les rochers les plus durs sont plus ou moins solubles dans l'eau. Vous savez que le sucre et le sel sont très-solubles, mais les rochers sont aussi plus ou moins solu-

bles dans l'eau, de sorte que toutes nos eaux de rivière et toutes nos eaux de source contiennent plus ou moins de matière minérale en dissolution, comme le sucre est dissous dans une tasse de thé. Fort bien; mais comment savons-nous cela? On peut enlever une grande partie de la matière minérale à l'eau, en faisant bouillir simplement cette eau, et c'est ainsi qu'on la débarrasse de cette matière dans nos ustensiles qui sont employés pour la cuisine. Juste avant ma leçon, je suis venu dans notre cuisine, au-dessus, et j'ai regardé dans une marmite, et j'y ai trouvé une épaisse incrustation minérale. Voici un morceau de cette substance, très-dure, que j'ai retiré de la surface intérieure de ce vase, tapissée d'une croûte très-épaisse qu'il est difficile de détacher. Cette incrustation est due à ce que nous appellons *la dureté de l'eau*. Par l'ébullition, une grande quantité de la matière minérale est précipitée, est rendue solide; elle se dépose sur la surface intérieure du vase et produit cette incrustation que je viens de mettre sous vos yeux. Voici un tuyau en cuivre qui fait partie depuis longtemps d'un bouilleur placé à l'Atheneum-Club, et vous remarquerez, en l'examinant, qu'il est encroûté de telle sorte qu'il est presque bouché par une série de magnifiques incrustations concentriques de matière solide que renfermait l'eau du réservoir de l'Atheneum et qui s'est déposée à l'intérieur du tuyau.

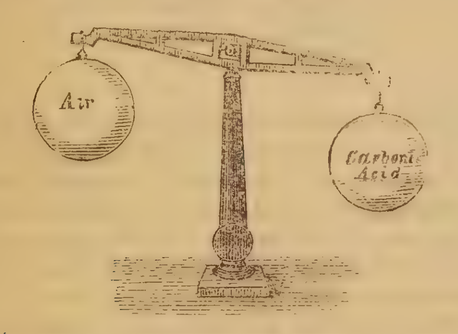
Ce n'est pas seulement par l'ébullition qu'on peut dégager et solidifier de nouveau la matière dissoute, l'évaporation donne le même résultat. Si vous allez au puits de Govor, dans les jardins de Kensington, et si vous regardez l'endroit où l'eau dégoutte d'une petite ouverture, vous remarquerez une marque rouge là où elle tombe. C'est de l'oxyde de fer, et si vous goûtez l'eau, vous lui trouverez un goût d'encre. A mesure que l'eau sort, elle est évaporée en partie, et le fer en est dégagé sous la forme de cet oxyde de fer. La raison pour laquelle on trouve ordinairement les cavernes dans les couches calcaires, c'est que le calcaire est plus soluble dans l'eau que la plupart des autres roches, et si vous visitez, comme je l'ai fait, de nombreuses cavernes de calcaire, vous y trouverez presque toujours un cours d'eau qui a lavé le calcaire, l'a entraîné et a produit la caverne. Vous verrez aussi quelquefois, au plafond de ces cavernes, des stalactites pendantes qui ressemblent à de magnifiques morceaux de glace. Elles sont dues à l'eau qui a pénétré par les fissures jusqu'au plancher supérieur, l'a traversé en dissolvant du calcaire et s'est fait jour dans la caverne en s'évaporant en partie. Or, par suite de l'évaporation, la matière solide s'est déposée, et, à mesure que cette évaporation continue, ces magnifiques stalactites s'allongent de plus en plus du plafond vers le sol. Puis, les gouttes d'eau tombent de l'extrémité des stalactites sur le plancher, où l'eau est encore évaporée, et il s'y produit un amas qu'on appelle une *stalagmite*.

Tandis que l'eau continue de dégoutter, la matière solide se dépose de plus en plus au-dessous, de sorte que la stalagmite grandit de bas en haut, lorsque la stalactite s'accroît de haut en bas; elles finissent par se rencontrer à moitié chemin, en concourant vers un centre commun, et forment ainsi les piliers les plus merveilleux et les plus fantastiques. Si vous visitez quelqu'une de ces grandes cavernes de calcaire, vous verrez des exemples de ce genre. Voici quelques stalactites de la grotte de Saint-Michel, à Gibraltar; elles sont si belles que ce serait un véritable crime de les briser. Voici de superbes stalactites produites par l'évaporation de l'eau contenant un minéral en solution, et ce minéral est ce que nous appelons *carbonate de chaux*.

Et maintenant nous avons à examiner un peu ce carbonate de chaux. C'est un corps composé d'acide carbonique et de chaux. Tout enfant connaît la chaux. Voici un peu de chaux vive dans ce vase, et pour montrer l'influence de l'ébullition sur ce corps, j'ai là de l'eau bouillante dans deux flacons différents. L'un d'eux a été peut-être soumis à l'ébullition pendant un temps insuffisant pour que le dépôt de la matière solide ait été complet; mais vous remarquerez cependant qu'il y a une grande différence entre ces deux flacons. Eh bien! ces deux eaux ne sont pas de même nature. L'un des flacons contient de l'eau de Canterbury, qui a été rendue douce par un procédé dont nous parlerons plus tard, et vous remarquerez que cette eau est parfaitement claire, parce que toute la matière minérale en a été enlevée avant l'ébullition. Mais l'eau de l'autre flacon, qui sort du robinet de notre maison, est chargée et trouble; la matière minérale s'y trouve en suspension et

y forme en réalité comme une espèce de boue. Si je place ce flacon dans un rayon de lumière, chacun de vous apercevra des parcelles brillantes, c'est-à-dire la matière minérale désagrégée, — le carbonate de chaux, — qui a été séparée par l'ébullition; et c'est cette matière qui, déposée sur la surface intérieure de notre marmite, produit l'incrustation dont je vous ai parlé. Voici un vase ouvert qui montre simplement l'effet de l'évaporation; on y a mis ce matin une petite quantité d'eau du puits de saint Govor, des jardins de Kensington; cette eau s'est évaporée et a laissé la substance qui lui donne son goût spécial et sa valeur médicale particulière. Cette substance, l'oxyde de fer, produit, lorsqu'elle est dégagée par évaporation, cette trace rouge qu'on aperçoit au puits de saint Govor.

Maintenant, il nous faut bien comprendre le sens de ces mots que j'ai employés, — carbonate de chaux. C'est, comme je l'ai dit, un mélange de deux substances distinctes, — gaz acide carbonique et chaux. Je vous rappellerai ce que c'est que cet acide carbonique. En voici une certaine quantité; et mon ami le professeur Dewar, qui a bien voulu me prêter son concours, a fait le vide dans ces deux globes en verre. En ce moment, les deux globes se contrebalancent; mais si j'introduis de l'acide carbonique dans l'un et de l'air dans l'autre, vous remarquerez que le globe à acide carbonique tombe (Fig. 1re). Pourquoi cela? Parce que l'acide carbonique est plus lourd que l'air, et il est si lourd que,



si vous le mettez dans un vase, il restera au fond. Voici un autre vase qui est plein de ce gaz, et, pour le vérifier, j'enflammerai une allumette que je mettrai en contact. La plupart d'entre vous n'ignorent pas sans doute que le caractère particulier de ce gaz est de ne pas entretenir la flamme. Vous voyez que la flamme s'éteint dès que j'ai plongé l'allumette dans le gaz.

Maintenant, pour montrer le poids du gaz, je vais souffler une bulle de savon et la lancer dans ce gaz invisible. En ce moment, le gaz se trouve dans ce vase comme un liquide, et vous voyez que, lorsque je lance la bulle de savon dans le gaz, celui-ci est assez lourd pour supporter le poids de la bulle; elle flotte à peu près au milieu du vase.

Pour mieux vous faire voir la pesanteur de ce gaz, je vais le faire couler devant vous d'une manière visible, quoiqu'il se trouve là parfaitement invisible.

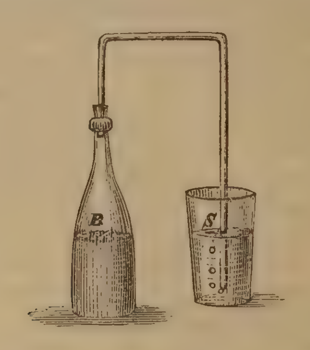
On penche le vase dans lequel flottait la bulle de savon devant la lumière électrique, de façon à recevoir son ombre sur un écran. L'acide carbonique s'écoule lentement du bord du vase et se dessine en une ombre sur l'écran.

Vous voyez tomber le gaz, quoiqu'il soit parfaitement invisible dans les circonstances ordinaires; il tombe absolument comme un liquide.

Voilà donc un des constituants de notre carbonate de chaux; l'autre est la chaux ordinaire que voici. Si l'on mélange cette chaux avec l'eau, celle-ci dissout une certaine quantité de chaux et l'on a de l'eau de chaux. L'eau de chaux est donc produite par une solution de chaux ordinaire dans l'eau. La chaux n'est pas très-soluble: il faut environ 30 litres d'eau pour dissoudre une livre de chaux. Voici cette eau de chaux, et, si vous la goûtez, vous lui trouverez une saveur très-poignante, à cause de la chaux qu'elle contient. Je vais faire du carbonate de chaux devant vous. Pour cela, je verse une partie de mon lait de chaux dans une burette. Mon collaborateur a préparé, au moyen d'un appareil particulier, cet acide carbonique, ce gaz lourd que vous avez vu couler, et j'en fais

passer des bulles à travers l'eau de chaux. Vous remarquerez que je pars de l'A, B, C, de la question, pour vous mener, de cet A, B, C, aussi loin que nous pourrons aller. Dès que l'acide carbonique est mis en contact avec l'eau de chaux contenue dans ce vase, vous voyez que le liquide clair devient laiteux. Ce changement d'aspect du liquide est dû à la formation de ce carbonate de chaux, qui est une poudre blanche, insoluble, et qui, répandu dans le sein de l'eau, produit cette teinte laiteuse que vous voyez devant vous,

Voici une bouteille de Champagne (B. Fig. 2), et je vais vous montrer que nous pouvons faire notre carbonate de chaux avec l'acide carbonique provenant du Champagne; c'est



une bouteille de Champagne Mumm extra-sec. Je coupe le fil de fer et enlève le bouchon. Je prends un bouchon, traversé par un tube en verre recourbé. Le Champagne ne montant pas très-bien, nous le remuons un peu. J'introduis l'extrémité du tube recourbé, qui sort du col de la bouteille de Champagne, dans un verre contenant de l'eau de chaux (*s*), de façon que le gaz dégagé par le Champagne sorte en bulles dans la solution. Au bout d'un certain temps, l'eau est devenue trouble, comme dans les précédentes expériences. Ici, nous avons produit notre craie avec l'acide carbonique du Champagne.

Et maintenant, je vais vous montrer que cet acide carbonique est aussi un gaz que nous exhalons de nos poumons. Je prends ce petit vase, j'y verse un peu d'eau de chaux et je souffle simplement dans son intérieur. Nous respirons l'oxygène atmosphérique, et, après que cet oxygène a fait son œuvre dans le corps en en brûlant une partie, nous exhalons de l'acide carbonique. Dans mon expérience, nous avons l'acide carbonique de mes poumons, qui s'unit avec la chaux dans l'eau et produit devant vous le carbonate de chaux. Vous le voyez, il suffit d'une seule exhalation pour former cette craie par l'acide carbonique des poumons.

Je suis sur le point d'aborder un point très-important, et c'est un point qui intéresse pratiquement la solution des minéraux dans l'eau. Cette matière, que nous appelons *carbonate de chaux*, existe sous deux formes. C'est, ou un simple carbonate qui contient une certaine quantité d'acide carbonique, ou bien un double carbonate ou bicarbonate qui tient deux fois plus de cet acide. Je dis que le carbonate de chaux se présente sous deux formes, — simple carbonate et bicarbonate, — et, ce que vous avez pour l'instant à retenir, c'est que le carbonate simple est presque insoluble dans l'eau et que le bicarbonate s'y dissout, au contraire, très-aisément. Quelle est la conséquence de cela? L'eau, venant des nuages, a toujours en dissolution une certaine quantité d'acide carbonique. Lorsque cette eau tombe sur nos collines calcaires, qu'arrive-t-il? Il arrive que cette eau imbibe la craie, la pénètre, la dissout, et que cette craie ainsi dissoute dans l'eau de pluie existe à l'état de bicarbonate de chaux. Si le carbonate restait sous la forme de simple carbonate, l'eau de pluie pourrait difficilement le dissoudre; mais comme il est converti par l'eau de pluie en bicarbonate, cette eau dissout celui-ci en grande quantité. Voici un peu d'eau des environs de Cantorbéry, où se trouve un puits d'où l'on pompe 5 millions de litres d'eau par jour du sein de la craie. C'est de l'eau que nous appelons *dure*, et j'en verse une petite quantité dans une éprouvette. Je dis que la chaux se trouve là sous la forme soluble, celle de double carbonate ou de bicarbonate. Voici, d'autre part, un peu d'eau

de chaux. Cette eau de Cantorbéry est magnifiquement claire et possède un goût agréable, mais il vous sera excessivement difficile de laver avec elle. En un mot, si vous opérez avec du savon dans cette eau, vous aurez une grande difficulté à obtenir une mousse savonneuse et vous n'y arriverez qu'après un temps assez long. Cette eau contient, je puis le dire, plus de 1 gramme $^1/_2$ de carbonate de chaux dissous par $4^{lit}.54$ d'eau. Lorsqu'on a à opérer des lavages sur une grande échelle avec cette eau, on perd une énorme quantité de savon, non pour laver, non pour nettoyer vos mains ou votre linge, mais simplement, tout d'abord, pour lui enlever la chaux avant qu'elle puisse fournir une mousse savonneuse et qu'on puisse l'utiliser pour laver. Alors, voici la question :

Comment faire pour rendre cette eau douce? Ou bien, cette eau peut-elle être rendue douce sur une grande échelle et d'une manière économique? Oui. Cette question a été résolue de la façon la plus satisfaisante par le docteur Clark, d'Aberdeen. Ce savant a inventé, pour rendre l'eau douce, un procédé qui est appelé, je crois, à procurer de très-grands services. A première vue, ce procédé est très-extraordinaire; car, que fait le docteur Clark? Il enlève la chaux à l'eau en y en mettant beaucoup plus. Cela paraît étrange; mais prêtez-moi votre attention, et tous, vous me comprendrez parfaitement. Là, dans ce vase, où se trouve de l'eau dure, est la chaux sous la forme que nous appelons *bicarbonate*; ici, dans cet autre vase, est la chaux, à l'état d'eau de chaux, et nullement unie à l'acide carbonique. Supposons que nous avons versé une certaine quantité de cette eau de chaux sur cette eau dure. Que va-t-il se passer? Il n'y a rien dans la science qui soit plus intéréssant, plus instructif et plus attachant que le don de prévision, — la faculté de voir d'avance — de permettre à l'œil de l'esprit, pour ainsi dire, de précéder l'œil du corps. Il arrivera que cette eau de chaux s'emparera de la moitié de l'acide carbonique qui se trouve dans l'eau dure de Cantorbéry. Quelle sera la conséquence? Elle convertira le bicarbonate en simple carbonate. Et quoi encore? Le simple carbonate, étant insoluble dans l'eau, apparaîtra comme une masse laiteuse dans le liquide. Je fais l'opération, j'ajoute l'eau de chaux pure à l'eau dure, et cette eau de chaux enlève à la seconde la moitié de son acide carbonique, ce qui permet à la chaux de se dissoudre. Nous convertissons le bicarbonate soluble en carbonate insoluble qui tombe au fond à l'état de masse laiteuse. C'est précisément là le procédé employé à Cantorbéry et ailleurs.

Si vous allez à Cantorbéry, par exemple, vous y verrez sur un grand espace parfaitement propre, protégé de tout contact avec la poussière ou les poussières de l'air, trois grands réservoirs. Chacun d'eux peut contenir 550,000 litres d'eau. Vous entrez à côté dans une petite pièce et vous y voyez un petit réservoir, qui est rempli d'un liquide parfaitement clair; mais, il est probable que vous remarquerez dans tous les réservoirs une superbe poudre blanche.

Le petit réservoir sert purement à faire de l'eau de chaux. Il contient la chaux dans un état d'extrême division, celle-ci y est mélangée avec l'eau et prend le nom de *crème de chaux*.

Lorsque la chaux a été mêlée avec l'eau, on la laisse reposer; celle qui n'est pas dissoute reste au fond, et l'on a au-dessus une eau de chaux admirablement transparente. L'eau dure est pompée des puits creusés dans la craie, et on la mélange tout d'abord avec une quantité mesurée et très-bien connue de cette eau de chaux parfaitement transparente, et l'on obtient instantanément dans le réservoir une belle eau blanche, tout à fait semblable à celle que je vous ai montrée dans ce vase, et produite de la même manière.

Le mélange des deux liquides transparents a donné cette eau blanche. On laisse reposer pendant douze, ou mieux, pendant vingt-quatre heures. Le carbonate de chaux qui a été dégagé tombe lentement au fond, laissant au-dessus un liquide de la plus grande pureté et d'une extrême douceur. On retire le carbonate de chaux, et l'eau dure se trouve ainsi convertie en eau douce. Ce carbonate de chaux que voici est aussi fin que la farine la plus fine, et si les boulangers n'étaient d'honnêtes gens, je craindrais que cette poudre tombât entre leurs mains, car ils pourraient s'en servir pour altérer la plus belle farine avec laquelle ils fabriquent le pain que nous mangeons.

Mais voici que l'idée me vient de vous procurer le plaisir d'exercer cette faculté de pré-

diction ou de prévision dont je vous ai parlé. Je commencerai par prendre un peu d'eau de chaux et je la mélangerai avec de l'eau distillée. Voici, d'autre part, du gaz acide carbonique. Et maintenant je vais vous demander d'exercer le rôle de prophètes.

Lorsque j'introduis l'acide carbonique dans le mélange d'eau de chaux et d'eau distillée, il arrivera ce que vous avez déjà observé. Nous aurons le liquide converti en une masse laiteuse; et cela sera-t-il dû à la précipitation du bicarbonate de chaux ou à celle du simple carbonate?

Eh bien, j'entends dire tout bas à celle du simple carbonate. Certainement, ayez le courage de le dire tout haut, c'est du simple carbonate, et c'est le point que je voulais vous faire prédire.

Supposez que je continue de verser une quantité suffisante d'acide carbonique dans l'eau et que je continue encore d'en verser; qu'arrivera-t-il? Le simple carbonate, pouvant s'emparer amplement d'acide carbonique, sera converti en bicarbonate et après avoir d'abord précipité le simple carbonate nous convertirons celui-ci en bicarbonate et le dissoudrons de nouveau. Et c'est ce que nous allons essayer de faire, si nous le pouvons.

Voici notre liquide, et le voilà rendu laiteux, — très-laiteux même — au moyen du gaz acide carbonique. Si vous voulez me prêter un peu de temps, je suis très-porté à croire que nous convertirons, par l'addition continuée d'acide carbonique, le simple carbonate en bicarbonate et que nous rendrons le liquide laiteux parfaitement clair par la solution du simple carbonate.

Or, voici une de ces choses que les hommes de science et les jeunes garçons qui apprennent la science doivent être capables de prévoir. Si notre principe est vrai, nous devons, en ajoutant de l'acide carbonique au liquide laiteux, convertir le carbonate en bicarbonate. Nous ajoutons ici de l'acide carbonique jusqu'à ce que ce liquide, à l'aspect laiteux, devienne clair. Voilà maintenant du bicarbonate. Si je verse dans ce liquide un peu d'eau de chaux, je dérobe au bicarbonate la moitié de son acide carbonique et le convertis en simple carbonate. Vous voyez d'après l'expérience ce qui arrive, et vous avez devant vous le simple carbonate qui se produit sous une forme insoluble.

Or, sachez bien que ce n'est pas dans le but de vous amuser que je mets tout cela sous vos yeux, c'est pour montrer à votre intelligence la manière de raisonner des hommes de science — la précision de leur logique — l'incessant recours de leur raison aux faits par lesquels ils vérifient ce qu'ils ont imaginé.

Je vais maintenant exécuter une expérience qui, bien que très-vulgaire, n'en est pas moins très-utile. Je veux vous donnes des exemples de la qualité de cette eau de Cantorbéry.

Voici deux bassins dans lesquels je me propose de produire de la mousse de savon, si je le puis. Nous mettrons dans l'un des bassins de l'eau douce de Cantorbéry et dans l'autre de l'eau ordinaire du réservoir de la Royal Institution; et, avec votre permission, je laverai mes mains dans les deux bassins, et nous verrons où se trouvera la meilleure mousse.

Vous observerez que je produis avec une très-petite quantité de savon une très-belle mousse dans l'eau douce de Cantorbéry, mais qu'il m'est impossible d'en obtenir la moindre dans l'eau dure de la Royal Institution, malgré tout le savon que j'y ai employé. Vous remarquerez peut-être un peu de mousse ou quelques bulles au commencement, mais tout cela disparaîtra rapidement. Vous apercevez sur l'eau douce une magnifique mousse formée de bulles savonneuses, et sur l'autre une masse très-graisseuse qui est due à la combinaison d'un certain acide du savon avec la chaux de l'eau. Cet acide est appelé acide margarique et la masse coagulée se nomme margarate de chaux.

Si je souffle avec un tube de verre dans cette émulsion savonneuse de l'eau douce, je produirai une foule de magnifiques bulles permanentes. Si j'opère de même dans l'autre bassin, celui de l'eau dure, je formerai bien quelques rares bulles, mais elles disparaîtront aussitôt.

J'ai à dire un mot sur quelques autres propriétés de l'eau, et d'abord sur sa couleur. La

couleur de l'eau est d'un bleu délicat. Si l'on verse de l'eau dans un verre ordinaire on ne voit rien de sa couleur, mais lorsque l'eau est en grandes masses, sa couleur est visible ou du moins peut être rendue visible. Afin de montrer la couleur de l'eau, j'ai ic un tube de 4^{m}.50 de long, qui est en partie rempli d'eau.

Mais avant d'aller plus loin sur cette question de la couleur de l'eau, je voudrais vous dire trois ou quatre mots sur la couleur en général; et, dans ce but, je vous montrerai, si je le puis, de quoi dépendent toutes les couleurs.

J'ai ici, dans cette chambre, un petit soleil artificiel, une lampe électrique. Si l'on considère la lumière du soleil en plein midi, par un ciel sans nuages, nous appelons la lumière qu'il donne lumière blanche. Quelquefois, quand le soleil descend vers l'horizon, ses rayons deviennent rouges, mais à midi, lorsqu'il n'y a pas de nuages, la lumière est blanche. Notre petit soleil domestique, la lampe électrique, est précisément de ce genre. Nous faisons tomber la lumière de notre petit soleil sur notre écran, et je prends pour cela simplement une petite bande de lumière — une tranche de lumière, si je puis employer cette expression — et voilà que cette tranche de lumière est projetée sur l'écran et produit le rectangle blanc que vous voyez. J'interposerai dans le trajet de la lumière quelques verres colorés. Voici un verre vert, et vous remarquez que maintenant la lumière sur l'écran est verte. Avec un verre bleu, la lumière est bleue, et avec un verre rouge, la lumière est rouge. Ce que je veux vous faire comprendre, c'est que ce bleu, ce vert et ce rouge se trouvent tous dans la lumière blanche. Il me faut séparer les couleurs qui produisent cette lumière blanche, et j'y parviendrai en envoyant la lumière à travers un corps d'une certaine forme qui est appelé un prisme. On fait passer la lumière à travers le prisme, et l'expérience donne la production sur l'écran du spectre bien connu. N'est-ce pas que c'est charmant? J'ai vu cela bien souvent, et toujours avec la même admiration. Mais il me faut rendre cette image plus longue et j'enverrai la lumière à travers un autre prisme. C'est fait, et vous observerez qu'en employant cet autre prisme je puis arriver à donner à mon image colorée une bien plus grande longueur. Cette image colorée que j'obtiens en envoyant la lumière à travers les prismes est appelée le spectre, et le grand Isaac Newton a prouvé que la tranche de lumière blanche, que vous avez vue il y a un instant sur l'écran, contenait en elle cette masse de couleurs nombreuses qui apparaît dans le spectre. Or, je voudrais pouvoir faire passer à travers le spectre un jeune garçon à la face vermeille, et vous verriez que son teint rubicond varierait beaucoup en passant par les diverses couleurs. Je vais vous démontrer le fait que la couleur d'un corps est due à la couleur que ce corps à renvoyée à l'œil. Prenez une rose. Lorsque la lumière blanche du soleil tombe sur la rose, elle y pénètre jusqu'à une certaine profondeur, mais comme elle est ensuite rejetée de la rose, certaines couleurs sont éteintes et certaines sont renvoyées à l'œil; la couleur de la rose est due aux couleurs qui sont renvoyées à l'œil.

Pourquoi le verre rouge est-il rouge? Parce qu'il anéantit les autres couleurs et ne laisse passer que le rouge. Et ce qui est vrai du verre rouge est vrai de l'étoffe rouge ou de toute autre couleur. Maintenant je vais vous montrer que ces couleurs sont ainsi éteintes. Voici un magnifique morceau d'étoffe rouge. Elle est en ce moment d'un rouge vif dans la lumière rouge du spectre. Mais pourquoi cette étoffe rouge est-elle rouge? C'est parce qu'elle éteint les autres couleurs et renvoie la couleur rouge à l'œil. Si nous la faisons passer dans la partie verte du spectre, elle ne renverra aucune couleur à l'œil et se montrera noire. Nous allons faire l'expérience opposée. Voici un échantillon de soie verte. Cette soie verte est verte parce qu'elle éteint toutes les autres couleurs excepté le vert, et renvoie la couleur verte à l'œil. Lorsque cette soie verte est placée dans la partie verte du spectre elle est, vous le voyez, d'un vert très-vif. Je la mets maintenant dans la partie rouge, et la voilà simplement noire. Ainsi la couleur d'un corps dépend en partie des couleurs éteintes par le corps, et en partie des couleurs renvoyées à l'œil.

Mon préparateur a ici un petit appareil — une cellule, une petite chambre en verre simplement — et il va me servir à vous montrer l'influence de la profondeur dans la production de la couleur. L'eau est si faiblement colorée que je suis obligé d'avoir ce long tube pour vous rendre la couleur visible. On voit quelquefois la couleur bleue sur les glaciers de

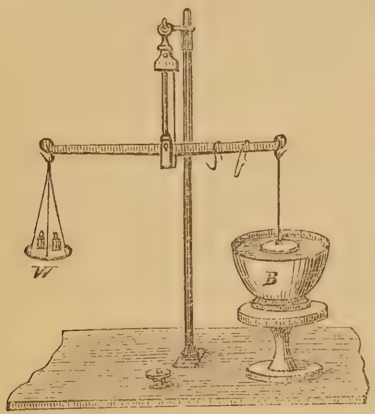
la Suisse dans de magnifiques creux remplis d'eau. Peut-être plusieurs d'entre vous, lorsqu'ils seront plus âgés, visiteront la côte de Naples. Alors ils iront probablement à la pointe de l'île de Capri, et trouveront en descendant la côte escarpée en précipice, à un certain endroit, une petite arche juste assez large pour laisser passer un bateau. On passe au-dessous de cette arche, et l'on se trouve dans une immense grotte, dont les parois brillent, avec une beauté magique, d'une lumière d'azur le plus délicat. La raison en est que, par suite de l'étroitesse du passage, la lumière est incapable de pénétrer dans la grotte par l'entrée, mais qu'elle plonge d'abord dans la mer bleue et qu'elle revient ensuite et illumine la caverne, de sorte qu'elle doit traverser deux fois la profondeur de l'eau avant d'atteindre la grotte, et qu'à cause de la profondeur de l'eau à travers laquelle elle passe, elle a acquis la couleur bleue. Quand je dis que la lumière est colorée en bleu, j'entends que les rayons rouge, jaune, orange et tous les autres ont été détruits par l'eau et que le bleu reste seul, Maintenant, ce que je vais faire devant vous a pour but simplement de vous montrer l'influence de la profondeur. Voici une cellule composée d'une chambre étroite, en voici une autre à chambre plus grande, et une autre enfin plus spacieuse. Le spectre est sur l'écran, et si j'interpose simplement la cellule mince, contenant un liquide légèrement bleu, dans le trajet du rayon lumineux, vous voyez qu'il se produit peu d'effet sur le spectre; la raison en est que la couche liquide est si mince qu'elle ne peut dérober ses rayons à la lumière. Maintenant je verse un peu plus de ce liquide bleu dans la cellule à cavité plus grande, et vous observez qu'en épaississant la couche j'ai fait disparaître en même temps le rayon rouge. En augmentant encore l'épaisseur de la couche liquide, vous voyez combien il reste peu de lumière; et en continuant ainsi j'arrive à détruire tout le spectre avec une substance qui, employée en couche mince, n'a presque pas d'effet sur la lumière. L'eau dans un verre à boire n'est pas en masse suffisante pour donner une couleur à la lumière. Mais dans les réservoirs de Cantorbéry, l'eau est d'un bleu de ciel très-beau. Si l'on jette une épingle dans l'un des réservoirs qui contiennent chacun 550,000 litres d'eau, on aperçoit l'épingle au fond.

J'ai jeté dans les réservoirs maintes et maintes fois des farthings (pièce anglaise équivalant à 1 centime), et ils restaient parfaitement visibles malgré la profondeur de 5 mètres de cette superbe eau de chaux; mais cette eau se recommande par autre chose. Ainsi, j'ai consulté le rapport du *Registrar General*, pour avoir des renseignements sur l'influence de la température sur les eaux de la Tamise, et j'ai trouvé que, dans la première partie du mois de juin de l'année dernière, la température du fleuve s'était élevée à 15, 19, 20° centigrades et que le chiffre de la mortalité pour certaine maladie d'abord représenté par 23, s'était élevé dans deux ou trois semaines au nombre de 349; le *Registrar General* attribue entièrement cet accroissement à l'élévation de température de l'eau de la Tamise. Or, un grand avantage de cette eau de Cantorbéry qui sort du sein de la craie, c'est que sa température est parfaitement constante. Elle est toujours à une agréable température de 10, à 10°.50 centigrades, et si elle était convenablement aménagée et conduite dans les maisons, il n'est pas possible qu'elle devînt le propagateur d'aucune forme de maladie infectieuse.

Mais je laisse là ce sujet pour vous montrer la couleur de l'eau. J'ai rempli ce long tube à moitié avec de l'eau, de façon que la moitié du rayon de lumière qui traverse le tube passe à travers l'air et l'autre à travers l'eau. On emploie pour cette expérience le long tube de $4^{m}.50$ qu'on a déjà fait voir au commencement de la leçon. Le rayon de lumière, après avoir passé à travers le tube est reçu sur un écran blanc. L'eau lui communique une légère teinte verte. Nous avons là une grande quantité de couleur due à l'eau la plus pure qu'on puisse trouver.

Nous allons maintenant vous signaler une autre propriété physique de l'eau. L'état liquide de la matière tel qu'il est représenté par l'eau est quelquefois défini un état dans lequel il n'y a pas de cohésion, un état dans lequel les particules n'adhèrent pas les unes aux autres, sont parfaitement mobiles et ne sont rattachées entre elles par aucune force. Je vous prie de vous rappeler que c'est là une définition erronée de la condition liquide. L'état liquide est ceci : Les petites particules de l'eau (et je vous dirai dans une autre leçon comment on appelle ces particules, mais pour l'instant conservons leur ce nom de

particules) sont douées de la faculté de glisser les unes sur les autres, en même temps qu'elles peuvent exercer une grande résistance lorsqu'on essaie de les séparer violemment; on peut mesurer la cohésion de l'eau au moyen d'un appareil très-simple. Voici une plaque de verre, l'on peut facilement la contrebalancer par un poids (W) et la faire descendre sur une couche d'eau (Fig. 3). Puis en ajoutant plusieurs poids sur le plateau opposé de la balance, on peut déterminer le poids qui est nécessaire pour disjoindre une partie de l'eau de l'autre. Soit le cas d'une bulle de savon. Si j'avais le temps je vous montrerais les magnifiques zones de couleur que produit une bulle de savon; et par le moyen des zones de couleur on peut déterminer approximativement l'épaisseur de la bulle. Vous remarquez quelquefois une lourde goutte d'eau suspendue à la bulle de savon, et, si vous y réfléchissez, vous reconnaîtrez que la pellicule de la bulle doit avoir un terrible ténacité pour supporter la goutte d'eau qui pend de sa base inférieure. Le professeur Henry, de Washington, a estimé que la ténacité de l'eau est de plusieurs centaines d



livres par pouce carré. Mais vous m'observerez, peut-être, que c'est le savon qui donne cette ténacité à l'eau de la bulle. C'est juste, mais le professeur Henry dit qu'il n'en est rien, et que l'eau, si elle est convenablement traitée, offre réellement plus de résistance que celle qui contient du savon. Mais, quoi qu'il en soit, je veux vous montrer que vous pouvez produire de magnifiques bulles et de superbes pellicules d'eau sans savon.

Voici un tube qui est relié à une citerne placée au sommet de la maison, et je vais vous faire avec lui une expérience sur une grande échelle, expérience qui a été faite par un éminent chercheur français, M. Félix Savart. Ce savant produisait des pellicules d'eau en laissant tomber des jets d'eau sur de petites surfaces. Il faut des précautions étonnantes pour réussir cette expérience, la plus légère agitation détruirait les magnifiques pellicules que nous nous proposons de produire. J'ouvre le robinet d'eau et la laisse tomber sur cette petite plaque de cuivre.

(On laisse tomber un jet d'eau de l'extrémité d'un tuyau de plomb sur le centre d'un disque de cuivre plat, qui est supporté par un pilier en cuivre debout au centre d'un grand bassin métallique concave. L'eau, en atteignant la plaque de cuivre, est dispersée dans toutes les directions et tombe en produisant une mince nappe continue qui affecte, en général, la forme d'un dôme, et parfois celle presque d'un globe.)

Vous avez là devant vous cette magnifique ombrelle, ce magnifique parasol d'eau. Vous observez la façon tenace avec laquelle l'eau enlace la tige.

(On repète l'expérience avec deux plaques de plus grandes dimensions. L'eau tombante est illuminée par un rayon de lumière électrique, et pour en saisir le magnifique effet on fait passer cette lumière à travers des verres colorés.)

Je m'aperçois qu'il y a là de petites bulles d'air descendant avec le jet d'eau, et c'est là ce qui amène si brusquement la rupture de la pellicule d'eau; mais elle n'en est pas moins très-belle, et je ne dois pas vous la déprécier. Cette expérience montre la ténacité de l'eau alors qu'elle ne renferme pas de savon qui puisse lui procurer cette propriété. Nous renverrons l'examen des autres propriétés physiques de l'eau à notre prochaine leçon.

SUR LA CONSTITUTION DE L'OUTREMER (1)

Par M. H. Endemann.

(Lu devant la Société chimique américaine, le 7 octobre 1880.)

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la couleur de l'outremer. Les uns ont considéré certaines impuretés contenues dans la substance comme étant les agents de sa coloration ; d'autres ont parlé d'une modification bleue du soufre ; d'autres encore de la présence d'un sulfure de silicium et d'aluminium, intimement incorporé dans la masse, mais sans liaison chimique avec ses éléments constituants. Depuis quelque temps, enfin, il paraît être devenu de bon goût de ne plus discuter sur l'origine de cette couleur.

On affirme que la question ne saurait être résolue, pas plus qu'on ne peut dire pourquoi il y a des sels de cobalt rouges ou pourquoi certains sels de cuivre sont bleus. Cependant, pour ce qui est de ces sels, que nous citons comme exemple, il ne s'agit nullement d'expliquer leur couleur ; mais on peut la faire servir à certaines indications utiles. Ainsi, en examinant les composés colorés du cuivre, on ne tarde pas à découvrir, dans leur mode de composition, des particularités qui aident à les distinguer des composés incolores du même métal.

Et en général, un composé coloré indique toujours un groupement exceptionnel des atomes, si l'on sait que les mêmes éléments, réunis suivant tout autre arrangement connu, n'auraient fourni que des produits incolores.

En comparant, dans l'outremer, les quantités respectives du silicium, de l'aluminium et du sodium à celles des éléments non métalliques, l'oxygène et le soufre, on voit que ce dernier est en excès. Cet excès de soufre, il est nécessaire de le faire figurer dans la formule constitutionnelle de l'outremer.

L'aluminium est considéré comme un élément tétratomique. Dans tous ses composés ordinaires, on suppose deux atomes du métal rivés ensemble par deux de leurs atomicités, et laissant quatre atomicités disponibles pour la combinaison avec d'autres éléments. Mais il est possible qu'il existe des composés sans cette fixation de deux atomes par une seule atomicité, c'est-à-dire que l'on pourrait préparer des corps dérivés des combinaisons AlO^2, Al^2O^4, encore inconnues aujourd'hui.

Le bleu d'outremer est formé de silice, de soude, d'alumine, de monosulfure de sodium et de soufre, ce dernier également à l'état combiné, car il ne peut être extrait par les dissolvants, à moins qu'ils n'agissent aussi chimiquement ; la plupart des auteurs pensent qu'il est combiné au sulfure de sodium et forme des polysulfures. Ces substances, qui constituent l'outremer, ne peuvent pas, selon moi, servir toutes au même but. Pour simplifier les idées, je propose de considérer provisoirement une partie de la soude et de l'alumine, et la silice tout entière, simplement comme un véhicule nécessaire à la préparation et à l'existence de l'outremer, facilitant d'abord les réactions, et servant ensuite à protéger le produit contre une oxydation trop forte.

La composition de ce silicate double peut varier, ce qui seul suffirait pour rendre difficile la fixation exacte du rapport numérique du silicate à ce qu'on peut appeler le noyau de la couleur, c'est-à-dire le groupe ultime, de la composition duquel dépend la couleur de l'outremer. Ce groupe, dans le bleu ordinaire, peut être représenté par :

(1) Extrait du *Chemical News*, 22 octobre 1880, vol. 42, n° 1091.

```
       O
      //
Al — S — S — Na
 /
O
 \
Al — S — Na
      \\
       O
```

et, dans l'outremer de Heumann (1), par :

```
       O
      //
Al — S — Na
 /
O
 \
Al — S — Na
      \\
       O
```

Le premier, soumis à l'action d'un acide, donnera deux tiers de soufre à l'état libre et un tiers à l'état de H^2S. Le second (outremer de Heumann) donnera moitié soufre libre et moitié H^2S.

Le bleu de Heumann doit être considéré comme le plus pur ; par suite, l'outremer ordinaire pourra contenir plus de soufre combiné. Quant à la quantité qu'on peut ajouter de ce corps, elle dépend beaucoup du procédé de préparation de l'outremer, ainsi que je le montrerai tout à l'heure. Un produit peut donc être un bleu de bonne qualité sans que l'analyse constate une relation constante entre le soufre *a* et le soufre *b* ; car il peut être formé d'un mélange d'outremers, les uns riches, les autres pauvres en soufre. D'après cela, beaucoup d'analyses généralement regardées comme inexactes, sont valables, pourvu toutefois que les méthodes employées permettent des déductions certaines.

I. *Blanc d'outremer.* — La substance mère, dans la fabrication de l'outremer bleu, c'est le blanc d'outremer. En raison de sa couleur blanche, je lui assignerai une constitution analogue à celle du silicate neutre de sodium, dans laquelle une partie égale à la moitié de l'oxygène a été remplacée par du soufre :

```
                  / O — Na
Na — O — Al — S — Na
                  \ S — Na
```

Cette formule implique la possibilité de remplacer en partie l'aluminium par de la silice.

Dans la formation de l'outremer blanc, la présence de la grande quantité de soufre et de soude paraît être la cause de la dissociation des deux atomes d'aluminium dans l'alumine.

Deux molécules de la substance, soumises à l'action d'un acide et de l'eau, fourniront 1 soufre et $3H^2S$, ce qui correspond au meilleur blanc d'outremer qui soit préparé (Ritter). Dans la plupart des blancs, la proportion de soufre fournie par les acides aqueux est plus grande ; mais la formule ci-dessus permet facilement d'interpoler un plus grand nombre d'atomes S.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec, en réagissant sur deux molécules de blanc d'outremer, donne directement de l'outremer bleu, du chlorure de sodium, de l'eau et de l'hydrogène sulfuré :

$$Al^2Na^8S^4O^4 + 6HCl = Al^2Na^2S^2O^3 + 6NaCl + H^2O + 2H^2S$$

(1) *J. Liebig's Annalen*, t. CCIII, p. 190.

L'acide sulfureux transforme d'abord le blanc en vert. Deux atomes, en se réunissant sous élimination de Na^2O, forment le premier composé coloré : l'outremer vert.

II. *Outremer vert :*

$$\underbrace{\begin{array}{l} Na-O-Al\begin{cases}O-Na\\ S-Na\\ S-Na\end{cases} \\ \\ Na-O-Al\begin{cases}S-Na\\ S-Na\\ O-Na\end{cases}\end{array}}_{\text{Outremer blanc.}} = \underbrace{\begin{array}{l} Al\begin{cases}O-Na\\ S-Na\\ S-Na\end{cases} \\ \mid \\ O \\ \mid \\ Al\begin{cases}S-Na\\ S-Na\\ O-Na\end{cases}\end{array}}_{\text{Outremer vert}} + Na^2O$$

Celui-ci, sous l'influence de l'oxygène, qui forme du sulfate de sodium, perd encore Na^2S et passe à l'état de vert foncé :

$$\begin{array}{c} O-Na \\ / \\ Al-S-Na \\ / \quad \backslash \\ O \qquad S \\ \backslash \quad / \\ Al-S-Na \\ \backslash \\ O-Na \end{array}$$

Les acides aqueux donneront, avec le premier vert, $3H^2S$ et S, et, avec le second, $2H^2S$ et S. On sait que le vert d'outremer renferme rarement le soufre distribué de cette manière ; mais cela s'explique, si l'on admet que les verts dont il s'agit ici dérivent d'un blanc contenant du soufre interpolé.

Il est même possible que, par l'action combinée de l'oxygène et de l'acide sulfureux, on obtienne un vert interpolé ; dans ce cas, le sulfate est formé au moyen du soufre de l'acide sulfureux, et l'élimination ne porte que sur le sodium seul ; il reste alors :

$$\begin{array}{c} O-Na \\ / \\ Al-S-S-Na \\ / \quad \backslash \\ O \qquad S \\ \backslash \quad / \\ Al-S-Na \\ \backslash \\ O-Na \end{array}$$

composé qui, avec les acides aqueux, fournirait $2H^2S + S$.

L'acide chlorhydrique sec donnerait tous ces composés, plus du chlorure de sodium et H^2S, laissant, après le traitement par l'eau, le bleu à l'état insoluble dans le résidu. Mais ce gaz a sans doute rarement été employé exempt d'air et d'humidité, ce qui a été cause que des réactions secondaires ont eu lieu. L'une d'elles consistait probablement en ce que la masse perdait moins de soufre que n'indique l'équation ci-dessus.

Une autre est indiquée par la présence de chlorure d'aluminium dans l'eau de lavage, lequel est évidemment produit par l'eau due à l'action de l'air sur le gaz chlorhydrique.

Dans la formation directe du bleu au moyen de l'outremer blanc, l'eau est un des produits de la réaction ; la production de chlorure d'aluminium est alors inévitable, de sorte que cette substance est formée régulièrement dans la réaction.

III. — *Le bleu d'outremer* des fabriques est obtenu par l'action de l'acide sulfureux et de l'oxygène sur l'outremer vert. Une plus grande quantité de sodium est éliminée, et le

soufre intermédiaire est intercalé dans l'un des groupes terminés en Na. Le sodium est transformé en sulfate.

L'action du chlore donnerait lieu au même produit et laisserait :

$$O\left\langle\begin{array}{l} Al \overset{O}{\overset{/\!/}{-}} S - S - Na \\ Al \underset{O}{\underset{\backslash\backslash}{-}} S - Na \end{array}\right.$$

Ce produit donnerait, avec les acides aqueux, $H^2S + S^2$.

L'acide chlorhydrique gazeux formerait $H^2S, 2NaCl$, et :

$$O\left\langle\begin{array}{l} Al \overset{O}{\overset{/\!/}{-}} S - Na \\ Al \underset{O}{\underset{\backslash\backslash}{-}} S - Na \end{array}\right.$$

Cette dernière substance donnerait, avec les acides aqueux, $H^2S + S$.

Ceci est le bleu de Heumann, qui n'a été préparé qu'une seule fois avec ce degré de pureté, ce qui tient sans doute aux soins particuliers apportés dans sa production.

Par une nouvelle élimination de sodium et peut-être en substituant partiellement le soufre à l'oxygène, on doit obtenir les outremers violet, rouge et jaune. Je n'ai pu me procurer de données analytiques suffisantes pour établir la formule de ces composés.

C'est un fait reconnu que, si la silice et l'alumine ne sont pas toutes deux absolument indispensables pour la fabrication de l'outremer, elles facilitent au moins beaucoup la réaction. Dès lors, il est possible que la silice, non-seulement intervienne au début de la réaction, mais qu'elle contribue aussi à former le groupe atomique qui est la cause de la couleur. Dans quelle mesure cela a-t-il lieu dans les outremers pauvres en silice? Il n'est pas aisé de le dire. Il est certain, toutefois, que la silice accroît le développement d'hydrogène sulfuré, lorsque ces outremers sont mis en contact avec les acides aqueux.

Cette substitution partielle peut donc être la cause qui fait varier la proportion du soufre *a* et du soufre *b* dans les outremers.

En ce qui concerne le silicate, je citerai d'abord les résultats suivants d'une analyse exécutée, il y a trois ans environ, pour les usines américaines d'outremer (*American ultramarine Works*).

		Poids atomique.	Rapport atomique.
SiO^2	39.28	60	0.655
AlO^3	26.41	102.8	0.257
Na^2O	20.83	62	0.336
O	12.98	32	0.406

Le soufre existait sous deux formes différentes : deux tiers ont été obtenus à l'état de S et un tiers à l'état de H^2S. En divisant 0.406 par 3, on trouve 0.135 = 1 atome de soufre. Pour $S^3 = 0.406$, il faut $Na^2O = 0.135$ et $Al^2O^3 = 0.125$, pour le noyau de la couleur. Il reste pour le silicate :

Na^2O	0.201
Al^2O^3	0.122
SiO^2	0.655

ou environ $3Al^2O, 5Na^2O, 16SiO^2$.

Ce reste est déjà par lui-même assez difficile à manier, et la difficulté grandit encore quand il s'agit de lui ajouter le noyau de la couleur et d'obtenir avec le tout une seule formule pour représenter la substance que nous appelons *outremer*.

De plus, presque tous les spécimens diffèrent entre eux, alors même qu'ils proviennent de la même préparation. A plus forte raison si ce sont des produits de préparations différentes.

Autant que je sache, les outremers riches en silice sont les seuls qui se fabriquent en

Amérique. Or, c'est seulement dans les produits pauvres en silice qu'on peut trouver facilement toute la série des composés nécessaires pour l'étude complète de la genèse de l'outremer. En conséquence, je ne puis apporter aucun fait nouveau à cet égard et me contente de m'en rapporter aux excellents ouvrages des chimistes dont la situation sous ce rapport est plus favorable.

La littérature de l'outremer renferme toute une série d'analyses très-détaillées. Mais il n'existe aucune recherche qui ait suivi toutes les phases de transformation à travers toute la série des composés possibles.

Une telle recherche, d'ailleurs, ne prouverait que le rapport entre le soufre et l'oxygène est ou n'est pas celui qui a été indiqué.

Je n'entreprendrai pas de démontrer que les combinaisons supposées par moi peuvent exister réellement.

La possibilité de leur existence demande à être prouvée d'une façon plus directe. Mais, jusqu'à présent, les expériences que j'ai exécutées en vue d'étayer ma théorie n'ont pas donné de résultats suffisants.

Au cours de la discussion qui s'est engagée au sujet de cette lecture, M. Endemann a fourni les explications complémentaires suivantes :

La plupart des outremers ordinaires du commerce semblent contenir un noyau de couleur de la composition :

```
         O
        //
  / Al = S — S — Na
O
  \ Al = S — S — Na
        \\
         O
```

lequel doit être considéré comme dérivé d'un outremer blanc ou vert renfermant déjà du soufre interpolé. Les acides aqueux produisent avec un tel composé $H^2S + 3S$. Lorsque le chlore, en réagissant sur l'outremer vert, fournit du bleu avec soufre interpolé et seulement peu de chlorure de soufre, son action est analogue à celle qu'il exerce sur du sulfure de sodium, où il se forme également des polysulfures. L'action de l'acide chlorhydrique sur les outremers blanc et vert n'a pas encore été suffisamment étudiée. On sait qu'il ne se produit pas d'hydrogène sulfuré. Toutefois, cela n'est vrai que dans une certaine mesure. Le bleu obtenu par cette voie renferme la même, ou presque la même quantité de soufre que l'outremer vert.

Si nous acceptions pour le bleu ainsi préparé la même formule que pour celui des fabriques, il faudrait admettre un dégagement d'hydrogène; mais, jusqu'à présent, aucune recherche n'a encore été faite pour prouver sa présence dans les produits de la réaction. De nouvelles études sont donc nécessaires sur ce sujet. Le silicate résiduel ne doit pas être considéré comme agissant à la manière d'un flux. Son grand excès de silice, pendant la fusion de la masse, ramènerait l'aluminium à l'état d'alumine, et la couleur disparaîtrait.

Si nous concevons, dans le noyau de couleur, le silicium substitué à l'aluminium, dans la proportion de un-demi, nous aurons d'autres noyaux de couleurs dont la composition sera représentée par des formules comme celles-ci :

```
       O
      //
     Al
    /  \
   /    S
  /      \
O         S        soufre  a : b
  \      /                 1 : 5
   \    S
    \  /
     Si
      \\
       O
```

```
        O
       //
      Al\
     /   S\
    O      S        3 : 5
     \    S/
      Si/
        \\
         O
```

etc., etc.

C'est-à-dire que nous pourrions considérer le noyau de couleur comme ne renfermant pas de sodium. C'est par l'expérience seule qu'il faudrait prouver qu'il en est autrement et que cette formule n'est pas la véritable. Si l'on pouvait démontrer que, dans la transformation en rouge et en jaune, l'outremer subit une nouvelle perte de sodium, nous serions pour la formule renfermant beaucoup d'aluminium, avec une substitution partielle de silicium. Si une telle perte n'a pas lieu, cette dernière manière d'envisager la composition de l'outremer devient plus probable. Cependant, dans l'outremer d'argent, qui s'obtient de l'outremer ordinaire, en y remplaçant le sodium par l'argent, tout l'argent n'a évidemment pas la même position par rapport aux autres éléments, car une partie en est facilement transformée en chlorure, tandis qu'une autre partie ne peut être attaquée de cette façon. En conséquence, l'auteur pense qu'il faut considérer l'outremer bleu comme dérivé en grande partie de l'aluminium. Le silicate n'aurait alors d'autre rôle que de favoriser l'existence de la couleur, grâce à ses propriétés et peut-être aussi à sa constitution analogue.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

Essais de réduction de l'anthraquinone.

Par M. Liebermann (1).

Pour établir la constitution de l'anthrahydroquinone, l'acétylation n'ayant conduit à aucun résultat, on traita ce corps par les iodures d'éthyle et d'amyle; on obtint des dérivés éthyliques et amyliques de la composition :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{———————}\\CH(OC^2H^5)\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

et :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\text{———————}\\CH(OC^5H^{11})\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

Ces *oxanthroles*, comme les appelle M. Liebermann, fournissent avec l'acide azotique fumant des dérivés dinitrés :

$$C^{14}H^6(AzO^2)^2O\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\H\end{matrix}\right.$$

et, par réduction avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, des carbures huileux possédant une fluorescence très-caractéristique. Ces carbures, distillés à travers des tubes chauffés au rouge, se décomposent en anthracène; par oxydation avec de l'acide azotique fumant, ils donnent de l'anthraquinone.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1596.

L'acide sulfurique concentré dissout l'amyloxanthrol; l'alcool précipite de la solution froide des aiguilles jaunes de la composition $C^{19}H^{16}O$, se dissolvant dans l'alcool bouillant avec une belle fluorescence; dans l'acide sulfurique, avec une coloration rouge cerise. Par la formation de ces oxanthroles, on voit que, dans la réduction de l'anthraquinone, les deux atomes d'hydrogène ne se soudent qu'à un seul des groupes CO.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CHOH \end{matrix} \right\rangle C^6H^{11}$$

Sur les réactions du β-naphtol.

Par M. Græbe (1).

Il y a deux ans, M. Holden a remarqué que le β-naphtol, chauffé avec du chlorhydrate d'aniline, se transforme en un nouveau dérivé azoté, la β-naphtylphénylamine, et, par une réaction analogue, il prépara de la β-naphtylamine par l'action de l'ammoniaque sur le β-naphtol, d'après les réactions :

$$C^{10}H^7OH + C^6H^5AzH^2,HCl = \begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^6\ H^5 \end{matrix} \Big\rangle AzH + H^2O + HCl$$

$$C^{10}H^7OH + AzH^3 = C^{10}H^7AzH^2 + H^2O$$

Le phénol n'est transformé, dans les mêmes conditions, ni en diphénylamine, ni en aniline.

Les naphtols sont transformés par l'acide sulfurique dilué en éthers naphtyliques.

L'éther β-naphtylique forme des lamelles blanches, fusibles à 105 degrés, sublimant difficilement et distillant sans décomposition à une haute température.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, facilement à chaud, et très-facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Avec l'acide picrique, il donne une combinaison cristallisant en lamelles oranges.

L'éther α-naphtylique cristallise plus difficilement.

Sur l'α et la β-naphtylphénylamine.

Par M. Streiff (2).

L'α-naphtylphénylamine a été trouvée par MM. Ch. Girard et Vogt (3); elle se forme en chauffant 1 molécule d'aniline avec 1 molécule de chlorhydrate de naphtylamine, durant trente-six heures, à 240 degrés; le produit de la réaction est traité par de l'acide chlorhydrique, distillé et cristallisé de l'alcool. Il forme des prismes incolores, fusibles à 42 degrés (MM. Girard et Vogt indiquent 60 degrés).

Le chlorhydrate :

$$\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^6\ H^5 \end{matrix} \Big\rangle AzH,HCl$$

fut obtenu en faisant arriver de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique de la base; il forme des prismes incolores et il est décomposé par l'eau.

Le picrate cristallise, par évaporation d'une solution alcoolique des deux corps; on l'obtient sous forme de mamelons bruns très-instables.

α-tribromnaphtylphénylamine $C^{16}H^{10}Br^3Az$. — En ajoutant un excès de brome à une solution de la base dans de l'acide azotique, il se forme un dérivé bromé qui cristallise de

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1850.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1851.
(3) *Comptes-rendus*, t. LXXIII p. 627.

l'alcool en prismes incolores, fusibles à 137 degrés, se dissolvant dans la benzine, l'alcool et le chloroforme, moins dans l'éther et très-peu dans l'acide acétique froid.

α-binitronaphtylphénylamine $C^{16}H^{10}(AzO^2)^2Az$. — On dissout la base dans de l'acide acétique et on ajoute lentement de l'acide azotique à 40° Baumé ; on chauffe, et, par addition d'eau, il se forme un précipité floconneux qui, cristallisé de l'acide acétique, donne une poudre cristalline brune, fusible à 77 degrés. Difficilement soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'éther, elle se dissout plus facilement dans l'acide acétique cristallisable.

β-naphtylphénylamine. — Ce corps a été décrit par MM. Merz et Weith. Par l'action du brome en solution acétique, il se précipite un corps blanc, cristallin, qui se sépare de l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 140 degrés ; c'est du β-dibromnaphtylphénylamine $C^{16}H^{11}Br^2H$. Par un excès de brome, les cristaux se colorent en gris ; ceux-ci, cristallisés du sulfure de carbone, se changent en aiguilles fusibles à 198 degrés. L'analyse concorde avec la composition du tétrabromnaphtylphénylamine $C^{16}H^9Br^4Az$.

Par l'action de six fois son poids d'acide sulfurique à 66 degrés, à la température du bain-marie, on obtient l'acide β-naphtylphénylaminetrisulfureux, corps blanc, cristallin.

Action de l'acide chlorhydrique, à une température élevée, sur les outremers riches en silice.

Par M. Silber (1).

Parmi les outremers appartenant à la classe de ceux qui sont riches en silice, l'outremer rouge a acquis dans ces derniers temps une certaine importance industrielle. Comme les analyses, qui ont été publiées jusqu'à ce jour par M. Scheffer et M. R. Hoffmann, ont été exécutées avec des produits impurs, l'auteur refait l'analyse de l'outremer rouge en employant une méthode toute récente permettant de passer de l'outremer bleu à l'outremer rouge par l'action de certains acides gazeux à une température élevée et sous l'influence de l'air.

Ce procédé est suivi industriellement. Il se forme d'abord du violet et ce dernier occupe, par rapport au rouge et au bleu, une position identique à celle de l'outremer vert, terme intermédiaire entre les outremers blancs et bleus.

Lorsqu'on soumet le violet à une lévigation fractionnée, on peut en isoler du bleu ; par le même moyen, on peut séparer de l'outremer rouge du violet.

L'outremer rouge pur est obtenu facilement en faisant agir à différentes reprises de l'acide chlorhydrique gazeux à une température au-dessus de 150 degrés sur le produit commercial. Lorsqu'il n'y a plus changement de coloration, on lave l'outremer avec de l'eau alcaline et on sèche. En faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'outremer rouge, à une température supérieure à 150 degrés, on obtient une matière colorante jaune, l'outremer jaune. M. Silber communique ses résultats obtenus par l'analyse des outremers bleus, violets et rouges ; elles montrent que, dans la transformation de l'outremer bleu en outremer jaune, le premier de ces corps perd la moitié du sodium qu'il renfermait.

L'outremer jaune, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène ou d'autres gaz réducteurs, se transforme de nouveau en outremer bleu.

Les chiffres trouvés pour l'outremer rouge concordent avec la formule $Si^6Cl^4Na^3S^3O^{22}$, et l'auteur présume que la transformation du bleu en rouge s'est effectuée d'après l'équation :

$$Si^4Al^4Na^6S^4O^{20} + O^2 = Si^6Al^4Na^3O^{22} + 3Na + S$$

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1854.

Sur l'action de l'acide azoteux sur l'anethol.

Par M. Toennies (1).

En faisant agir une solution d'azotite de soude sur une solution d'anethol (partie cristallisable de l'essence d'anis) dans de l'acide azotique, on obtient deux produits différents :

Un produit d'addition de la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^3H^5Az^2O^3 \end{array} \right.$$

Ce produit d'addition se transforme par l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique en acide anisique; par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient, à côté du chlorhydrate d'ammoniaque, un chlorhydrate de la composition :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^3H^5 \left\langle \begin{array}{l} AzH^2HCl \\ OH \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Le deuxième corps qui se forme est un produit de substitution de la formule :

$$2\,C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^3H^3Az^2O^2 \end{array} \right.$$

Il fond à 97 degrés, se décompose vers 240 degrés et possède toutes les propriétés d'un corps azoïque.

Avec les agents réducteurs, il donne le composé :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^3H^3Az^4O^3 - C^3H^3 \end{array} \right. \begin{array}{l} CH^3O \\ \end{array} \Big\rangle C^6H^4$$

Ces deux corps, le produit d'addition et celui de réduction, fournissent des dérivés bromés bien cristallisés; le premier a pour composition ;

$$\left(C^6H^3Br \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^3H^3Az^2O^2 \end{array} \right. \right)^2$$

Il est transformé par l'étain et l'acide chlorhydrique en dérivé bromé du produit de réduction :

$$\left(C^6H^3Br \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^6H^3 \end{array} \right. \right)^2 Az^4O^3$$

En soumettant encore le produit de réduction à une réduction ultérieure au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique, il se forme une base de la composition :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ C^3H^3 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ AzH^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

et celle-ci, par le repos, ou, plus rapidement, lorsqu'on la chauffe, se change en un produit de condensation :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ \underset{\displaystyle Az}{\overset{|}{C}} = \underset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}.CH^3 \end{array} \right.$$

se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une belle coloration rouge.

Le styrol se comporte d'une façon analogue à l'anethol.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1845.

Sur un nouveau carbure, isolé du goudron de bois, le picène.

Par M. O. Burg (1).

Par la distillation fractionnée du goudron, provenant de lignites, on obtient dans les dernières parties un corps solide d'une couleur jaune brunâtre. Par une série de cristallisations de carbures à point d'ébullition élevé, il se transforme en lamelles jaunes et il cristallise du cumol bouillant en belles lamelles blanches, brillantes, avec fluorescence bleue.

Le *picène* $C^{22}H^{14}$ est insoluble dans la plupart des dissolvants; il se dissout en très-petite quantité dans l'acide acétique bouillant, la benzine et le chloroforme. Ses meilleurs dissolvants sont les carbures bouillant entre 150-170 degrés. Il fond à 337-339 degrés et se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration verte. Chauffé avec ce réactif, il forme un acide sulfoconjugué. Avec l'acide chromique et l'acide acétique glacial, on obtient un quinone rouge brique; avec le brome et le chlore, des produits de substitution.

Le *quinone* $C^{22}H^{13}O^2$ se prépare en mettant le picène en suspension dans de l'acide acétique glacial et en ajoutant au liquide bouillant de l'acide chromique dissous dans de l'acide acétique; enfin, en précipitant par de l'eau. Le picène-quinone, recristallisé de l'acide acétique, forme une poudre cristalline orange, insoluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool froid, facilement à chaud dans l'acide acétique, la benzine et le chloroforme; il sublime en aiguilles rouges.

Picène bibromé $C^{22}H^{12}Br^2$. — On met du picène en suspension dans du chloroforme et on ajoute du brome dissous également. Par cristallisation du xylène, il forme des aiguilles enchevêtrées, blanches; il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme, la benzine.

Sur l'acide β-naphtoldisulfonique et l'acide dioxynaphtalinedisulfonique.

Par M. G. Griess (2).

L'auteur n'a pu préparer que deux acides β-naphtoldisulfoniques, et ces deux isomères se forment toujours lorsqu'on chauffe à 100-110 degrés du β-naphtol avec le double ou trois fois son poids d'acide sulfurique; mais la transformation n'est jamais complète, et, à côté des deux acides disulfoniques, se trouve encore l'acide monosulfonique.

Ce mélange peut être séparé à l'aide des sels de baryum. En ajoutant du carbonate de baryte à la solution et en filtrant chaud, il se sépare d'abord du naphtolmonosulfite de baryum sous forme de lamelles blanches; les deux acides β-naphtoldisulfoniques restent en solution, on évapore jusqu'à ce que le tout se prenne en masse cristalline, on traite le résidu refroidi par une assez grande quantité d'eau froide, et l'un des acides se dissout: c'est l'acide β-naphtoldisulfonique β, tandis que l'acide β-naphtoldisulfonique α reste insoluble.

L'acide β-naphtol α-disulfonique $C^{10}H^5OH(SO^3H)^2$ forme des aiguilles blanches, soyeuses, très-déliquescentes, très-solubles dans l'alcool et l'éther.

Le sel de baryum $C^{10}H^5(OH)(SO^3)^2Ba + 6H^2O$ forme des aiguilles assez facilement solubles dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide et presque insolubles dans l'alcool.

Le sel de soude cristallise en mamelons verdâtres; il est très-soluble dans l'eau froide, mais presque insoluble dans l'alcool dilué.

L'acide β-naphtol β-disulfonique forme des aiguilles soyeuses, encore plus déliquescentes que son isomère. Son sel de baryum cristallise en petits prismes blancs qui se dis-

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1834.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1956.

solvent très-facilement dans l'eau froide, tandis qu'ils sont presque insolubles dans l'alcool dilué; il cristallise avec 8 molécules d'eau.

Le sel de soude cristallise en prismes très-facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool dilué. Les sels des deux acides disulfoconjugués possèdent une fluorescence verte, très-caractéristique, qui augmente par une addition d'ammoniaque.

Les acides disulfoniques du β-naphtol possèdent la propriété de donner, avec les dérivés diazoïques, de belles matières colorantes écarlates ou violettes, brevetées par MM. Meister, Lucius et Brüning.

Acide dioxynaphtalinedisulfonique $C^{10}H^4(OH)^2(SO^3H)^2$. — On chauffe 1 partie de dioxynaphtaline $C^{10}H^6(OH)^2$ et 2 parties d'acide sulfurique au bain-marie. Cet acide forme des aiguilles ou des lamelles blanches; il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non déliquescent.

Le sel de baryte $C^{10}H^4(OH)^2(SO^3)^2Ba + 2H^2O$ forme des lamelles microscopiques très-difficilement solubles, même dans l'eau bouillante.

Séparation et dosage de l'arsenic.

Par M. Emile Fischer (1).

La séparation de l'arsenic par la distillation du mélange avec de l'acide chlorhydrique a été proposée par MM. Schneider et Fyse; mais ce procédé n'est pas exact. En effet, l'acide arsénieux seul se volatilise facilement sous forme de trichlorure, tandis que, d'après la marche ordinaire des analyses, la majeure partie de l'arsenic est transformée en acide arsénique. L'auteur a trouvé qu'en distillant ce dernier avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure ferreux, tout l'arsenic est transformé en trichlorure qui peut être déterminé dans la partie distillée soit sous forme de trisulfure, soit volumétriquement avec une solution d'iode, après avoir neutralisé avec du carbonate de potasse.

REVUE DE QUELQUES BREVETS PRIS EN ALLEMAGNE ET EN ANGLETERRE

Procédé de fabrication de l'acide benzoïque, de l'éther benzoïque et de l'essence d'amandes amères au moyen du trichlorure de benzyle, en présence de certains chlorures métalliques.

(Brevet de M. Jacobsen, n° 11494, 7 décembre 1879.)

On chauffe 2 molécules d'acide acétique glacial au bain-marie avec addition de chlorure de zinc et on fait couler dans le mélange 1 molécule de trichlorure de benzyle ou bien on fait arriver de l'acide acétique glacial dans un mélange de chlorure de zinc et de trichlorure de benzyle. Dans les deux cas, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme du chlorure d'acétyle. Le résidu cristallin est traité par une solution de carbonate de soude; le benzoate de soude se dissout; l'acide benzoïque est précipité de cette solution par un acide :

$$C^6H^5CCl^3 + 2CH^3COOH = C^6H^5COOH + 2CH^3COCl + HCl$$

Pour empêcher le dégagement d'acide chlorhydrique qui entraîne facilement de grandes quantités de chlorure d'acétyle, on peut remplacer la moitié de l'acide acétique par la quantité équivalente d'acétate de zinc anhydre.

Pour transformer le trichlorure de benzyle en acide benzoïque, sans passer par le chlorure d'acétyle, on chauffe le trichlorure de benzyle avec peu d'acide acétique, de chlo-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1870.

rure de zinc ou d'acétate de zinc, au réfrigérant ascendant, et on fait arriver la quantité d'eau nécessaire à la formation de l'acide benzoïque.

D'autres acides organiques agissent comme l'acide acétique. Ainsi, l'acide formique donne naissance à de l'acide benzoïque; l'acide benzoïque se transforme, dans des conditions analogues, en chlorure de benzoyle :

$$C^6H^5CCl^3 + C^6H^5COOH = 2C^6H^5COCl + HCl$$

En traitant du dichlorure de benzyle avec de l'acide acétique et du chlorure de zinc, il se forme de l'essence d'amandes amères, du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique :

$$C^6H^5CHCl^2 + CH^3COOH = C^6H^5COH + CH^3COCl + HCl$$

L'alcool donne naissance avec le trichlorure de benzyle, en présence du chlorure de zinc, à de l'éther benzoïque, du chlorure d'éthyle.

Le chlorure de zinc peut être remplacé, dans ces réactions, par les chlorures d'antimoine et de cuivre.

Procédé de préparation des acides nitrosulfureux de l'α-naphtol et, spécialement, préparation de l'acide binitronaphtolsulfureux.

(Brevet de la Badische Anilin et Sodafabrick, n° 10785, 28 décembre 1879.)

En essayant de nitrer l'acide naphtolmonosulfureux, on obtient du binitronaphtol. Par contre, les acides naphtol di et trisulfureux se laissent nitrer facilement. On traite, par exemple, 10 kilogrammes d'α-naphtol avec 20 kilogrammes d'acide sulfurique fumant, renfermant 25 pour 100 d'anhydride, à une température de 40-50 degrés, jusqu'à ce que, par dilution avec de l'eau, il ne se précipite plus de naphtol; on ajoute alors encore 18 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 70 pour 100 d'anhydride. On reconnaît la fin de la sulfuration en nitrant un essai. Aussi longtemps qu'en diluant ce dernier avec de l'eau, il se forme encore un précipité de binitronaphtol, la sulfuration n'est pas complète; mais lorsque l'essai, dilué avec de l'eau, ne se trouble pas, et que, par addition de potasse, se précipite le sel de potassium, difficilement soluble, de l'acide binitronaphtolsulfureux, la réaction est terminée. Le mélange des acides sulfoniques est dilué avec de l'eau, de façon à occuper un volume de 100 litres, et mélangé lentement avec 25 kilogrammes d'acide azotique à 1.38. Lorsque la réaction est terminée, il se produit une abondante cristallisation d'acide binitromonosulfureux; les autres acides nitrosulfoniques du naphtol restent en solution. On peut encore nitrer les sels alcalins des acides nitrosulfoniques et les séparer ensuite par cristallisation et les purifier.

L'acide binitronaphtolsulfureux est purifié par recristallisation et transformation en sel de potassium; il est vendu sous forme de sel ammoniacal et qui teint en beau jaune.

Les acides nitrosulfoniques qui se trouvent dans les eaux-mères sont saturés par de la chaux; la solution est précipitée par du carbonate de potasse, et le sel de potassium, difficilement soluble, est purifié par recristallisation.

Procédé d'oxydation des leukobases et de leurs acides sulfoconjugués à l'aide des quinones chlorés.

(Brevet de MM. Meister, Lucius et Brunning, n°s 1879 et 1412.)

Ce procédé a pour but la préparation de matières colorantes par oxydation au moyen des quinones chlorés, par exemple, le chloranile :

1° Des leukobases de la série de la rosaniline;

2° Des leukobases obtenues des monamines primaires, secondaires ou tertiaires, des corps aromatiques, combinés avec des aldéhydes ou des chlorures acides.

Préparation de matières colorantes vertes. — Ces matières colorantes se forment principalement par oxydation des dérivés méthylés, éthylés, phénylés ou benzylés, du diamidotriphénylméthane et de ses homologues.

Tandis que le diamidotriphénylméthane donne, par oxydation avec des quinones chlorés, une matière colorante bleu rougeâtre; les éthers donnent, par contre, de belles matières colorantes en partie directement solubles à l'eau.

Comme exemple, on décrit la préparation de la matière colorante du tétraméthyldiamidotriphénylméthane. On chauffe 2 parties de diméthylaniline, 1 partie d'aldéhyde benzoïque et 1 partie de chlorure de zinc, jusqu'à ce qu'on ne sente plus la présence de l'aldéhyde benzoïque. On élimine le chlorure de zinc par lavages à l'eau chaude, et la base, mélangée avec son poids de chloranile, est chauffée à 50-60 degrés. Le produit de la réaction a acquis un éclat mordoré et se dissout dans l'alcool avec une coloration vert bleuâtre.

La base est mise en liberté par de la soude; on la dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué, on la purifie par du chlorure de sodium et du chlorure de zinc; la matière colorante obtenue teint comme le vert malachite et doit lui être identique.

En remplaçant la diméthylaniline par de la monométhylaniline, on obtient un vert beaucoup plus bleu. Par contre, en remplaçant l'aldéhyde benzoïque par de l'aldéhyde toluique ou de l'aldéhyde salicylique, on obtient une série de matières colorantes beaucoup plus jaunes.

Préparation de matières colorantes rouges. — Comme les bases du triphénylméthane, toutes les leukobases qui se forment pendant la fonte de la rosaniline brute se laissent transformer au moyen du chloranile en matières colorantes.

1 partie de leukaniline est mélangée avec son poids de chloraniline. Après avoir fait bouillir le mélange assez longtemps, on épuise avec de la soude. La base de la rosaniline est dissoute dans de l'acide chlorhydrique et précipitée par du chlorure de sodium.

De même que la leukaniline, son dérivé sulfoconjugué s'oxyde également.

Nouveau procédé pour préparer des matières colorantes au moyen des quinones chlorés.

(Meister, Lucius et Brunning. Addition au n° 8251.)

Le produit obtenu par l'action du chloranile sur la diméthylaniline est traité par de la soude; la base, bien lavée, est dissoute dans de l'acide chlorhydrique et la matière colorante précipitée par du sel marin.

En employant différentes bases mono et diméthylées, mono et diéthylées, on obtient des matières colorantes avec des nuances différentes, variant du violet rouge au violet bleu.

Transformation du tétraméthyldiamidotriphénylméthane en un acide sulfoconjugué, et qui, par oxydation, donne une matière colorante verte.

Bindschedler et Busch. Brevet n° 10410, 10 juin 1879.)

Au lieu de préparer l'acide sulfoconjugué du vert malachite, on prépare d'abord le corps d'où dérive cette matière colorante; le tétraméthyltriphénylméthane, obtenu par l'action de la diméthylaniline sur l'essence d'amandes amères, est transformé en dérivé sulfoconjugué, et ce dernier oxydé, en solution acétique, par du bioxyde de manganèse ou de plomb.

Extraction de l'iode des plantes marines.

Par M. Firmin Jullien.

(Brevet anglais 5041, 9 décembre 1879.)

Le varech est lavé méthodiquement, l'iode est précipité des solutions par une addition de sulfate de cuivre et de sulfate de fer. Le précipité, lavé, est distillé dans une cornue; l'acide sulfurique provenant de la décomposition du sulfate de fer à cette températur

doit mettre en liberté l'iode de l'iodure de cuivre. D'une façon analogue, on doit obtenir le brome du bromure de cuivre.

Fabrication d'ammoniaque et de ses sels.

Par M. Nic. Basset.

(Brevet anglais n° 4338, 24 octobre 1879.)

L'invention consiste à préparer du borure d'azote à l'état libre ou combiné avec d'autres composés azotés et à traiter ce corps, au rouge sombre, avec de la vapeur d'eau.

Du charbon de bois ou du coke sont imprégnés d'une solution de 10 à 20 parties d'acide borique dans 100 parties d'eau et de 2 parties de soude, ou bien, de 20 à 40 parties de borax et de 1 équivalent d'alcali. Le charbon, séché, est mélangé avec de la magnésie ou de la chaux, ou de l'oxyde de fer, etc., et le tout est chauffé dans une cornue au rouge, tout en faisant passer sur le mélange un courant d'azote ou de produits de combustion débarrassés d'acide carbonique. La réduction terminée, on remplace le courant des gaz par de la vapeur d'eau ; par lixiviation des résidus dans la cornue, on récupère les borates qui servent à imprégner de nouveau.

Préparation des alcalis caustiques.

Par M. Wells.

(Brevet anglais, n° 3803, 22 septembre 1879.)

On traite les carbonates alcalins par de la chaux, tout en évitant d'élever la température du mélange. A cet effet, on place la chaux dans une chaudière munie d'un agitateur et on y pompe autant d'une solution de carbonate de soude que la résistance du vase le permet.

Préparation des alcalis caustiques.

Par M. Menzies.

(Brevet anglais, n° 3804, 22 septembre 1879.)

La solution de carbonates arrive dans un appareil muni d'un double fond, sur lequel sont placées des pierres à chaux formant un véritable filtre. Les solutions sont pompées de nouveau sur la chaux dès qu'elles ont traversé cette couche. Le tout est soumis à une assez forte pression.

Pulvérisation et tamisage des alcalis caustiques.

Par M. Menzies.

(Brevet anglais, n° 4274, 21 octobre 1879.)

On fait passer l'alcali fondu, dès qu'il s'est solidifié, mais encore à chaud, à travers un moulin muni d'une trémie à sa partie inférieure. L'appareil possède une disposition pour chauffer cette trémie.

Fabrication de magnésie.

Par M. Closson.

(Brevet anglais, n° 4253, 21 octobre 1879.)

Dans bien des cas, on peut remplacer la chaux par de la dolomite calcinée, par exemple, pour décomposer les solutions de manganèse dans la fabrication du chlore, les solutions ammoniacales dans la fabrication de la soude. La magnésie doit être précipitée d'une solution de chlorure de calcium et de magnésium par la dolomite. Une solution riche en chlorure de magnésium peut être évaporée et calcinée ; l'acide chlorhydrique est condensé, tandis que, par lixiviation, le chlorure de calcium est séparé de la magnésie.

Les eaux-mères des salines sont d'abord décomposées par du chlorure de calcium pour transformer le sulfate de magnésie en chlorure, et sont ensuite additionnées de dolomite.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 13 décembre 1880. — Produits solides et liquides qui continuent à sortir, en avril 1880, d'un cratère de la Dominique (Antilles anglaises); par M. Daubrée. — « D'après une communication récente de M. Louis Bert, le lac d'eau bouillante qui occupait le cratère du volcan de la Dominique, au moment de l'éruption du 4 janvier dernier, a disparu. C'est maintenant une sorte de vaste cirque, dont les parois, presque à pic, sont formées de roches feldspathiques. Son fond est à sec, sauf en un point, d'où sort une source d'eau bouillante, rendue noirâtre par les matières pierreuses qu'elle tient en suspension.

Cette eau s'écoule constamment par une brèche naturelle, pour rejoindre une rivière. L'aspect entier du district sulfureux s'est transformé par suite de l'apparition d'une douzaine de solfatares et de geysers.

Les échantillons adressés à la Société de géographie par M. Bert sont au nombre de cinq; l'un d'eux, pris au centre de la source bouillante, se compose d'eau et de matières solides; quatre autres représentent des eaux de différents courants recueillies à diverses distances de la source.

Les eaux contiennent des chlorures de potassium et de sodium avec du sulfate de chaux.

La matière solide, préalablement desséchée, renferme :

Silice et alumine.....................	92.2
Oxyde de fer.......................	5.0
Carbonate de chaux................	1.6
— de magnésie.............	0.2
Soufre à l'état de pyrite............	0.5

— Ordre de naissance des épillets dans l'épi des *lolium*; par M. A. Trécul.

— Sur l'orbite que parcourt un point matériel attiré par un sphéroïde. Note de M. H. Gyldén.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section de physique, en remplacement de M. Lissajous.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 49,

MM.	Abria obtient..........	43	suffrages.
	Violle —	3	—
	Terquem —	2	—
	Crova —	1	—

M. Abria, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu correspondant de l'Académie.

— Application de la théorie des germes aux champignons parasites des végétaux, et spécialement aux maladies de la vigne. Note de M. Max. Cornu. — « La théorie des germes, à laquelle M. Pasteur a attaché son nom, a une importance considérable en agriculture, et, si les prescriptions qu'elle indique étaient suivies, les cultivateurs en retireraient d'incontestables avantages; plusieurs pratiques agricoles y trouvent un fondement scientifique. Cette théorie se présente à nous et s'impose à propos des sujets les plus divers.

Dans un très-grand nombre de cas, les parasites végétaux qui attaquent les plantes de nos climats n'occupent pas définitivement la plante atteinte, mais ils sont confinés sur des organes, dont la plante peut être artificiellement ou naturellement dépouillée, recouvrant ainsi la santé.

Dans les parties séparées du végétal, le parasite subsiste sans périr, mais il y est sou-

mis pendant une période plus ou moins longue au hasard des saisons; il doit émettre des corps reproducteurs, qui, livrés aux caprices de l'atmosphère, auront à atteindre et à occuper de nouveau la plante d'où ils ont été exclus.

Ce fait se produit de façons diverses :

A. Le mycélium ne meurt pas; il doit, soit passer l'hiver tel quel, soit s'accroître encore et donner naissance à des corps reproducteurs nouveaux ou semblables aux anciens.

B. Le mycélium est mort après avoir donné des corps reproducteurs, qui bravent les conditions défavorables et n'entrent en végétation que dans la saison propice.

La place manque pour développer les conséquences spéciales pour chaque groupe de plantes. Si l'on ne considère que la vigne, on a affaire à un cas particulier et curieux.

La vigne est attaquée par trois parasites [principaux, appartenant au règne végétal et déterminant trois maladies.

L'*oïdium* et l'anthracnose n'ont pas de spores dormantes; leur présence n'empêcherait pas d'utiliser les débris des plantes. Mais ces deux parasites demeurent sur les rameaux; il convient donc, pour s'en rendre maître, de supprimer la réinvasion par des spores venues de la plante elle-même. On devra donc enlever les parties malades : pour l'*oïdium*, le bois taché; pour l'anthracnose, les parties cariées. Il conviendra, en outre, de badigeonner les parties aériennes *de l'année* avec des produits sulfureux, par exemple des sulfocarbonates, pour tuer les mycéliums encore vivants.

Étendu à la totalité du cep, ce traitement aurait l'avantage de détruire à la fois l'œuf d'hiver du phylloxera et la pyrale, ce qui exige souvent une opération spéciale dans le Midi et dans l'Ouest.

Les feuilles, les rameaux détachés par la taille, peuvent contaminer les vignes si on les abandonne sur le sol, à l'humidité, dans des conditions où les parasites peuvent continuer leur évolution; il faut donc les recueillir et les emporter loin des cultures.

L'existence du *Peronospora viticola* (mycélium) commande de les *brûler*; les cendres pourraient alors être utilisées comme amendements. En les détruisant ainsi, on empêchera la réapparition des germes dans une proportion considérable; la préservation sera efficace surtout si l'on prend quelques précautions pendant les premières années; il ne faut pas laisser les spores dormantes s'accumuler dans le sol; le mal serait bien plus difficile à combattre. Ce soin se recommande surtout aux viticulteurs possesseurs de plants fins et délicats (Médoc) ou aux producteurs de racines de choix (Thomery, Fontainebleau). »

— Sur la découverte de l'œuf d'hiver dans les Pyrénées-Orientales. Note de M. Campana. « J'ai toujours pensé que la différence de climat qui peut exister entre les Pyrénées-Orientales et le Libournais n'était pas une raison suffisante pour changer les mœurs du phylloxera, et que, par conséquent, si l'œuf d'hiver se trouvait sur le bois extérieur, chez M. Boiteau, il devait se trouver dans les même conditions d'habitat dans les Pyrénées-Orientales.

Partant de ce principe, M. Campana a cherché, cherché, armé d'une forte loupe, et a été, dit-il, *assez heureux* pour découvrir trois œufs d'hiver dans les vignes de Soler, entre le 20 et le 30 septembre.

L'auteur ne doute pas que d'autres chercheurs ne soient comme lui *assez heureux* pour découvrir des œufs d'hiver ailleurs que dans les Pyrénées-Orientales. »

— Sur un procédé de préparation du sulfure de carbone, à l'état solide, pour le traitement des vignes phylloxérées; par M. J. Lafaurie. — « Nous solidifions le sulfure de carbone en en faisant une émulsion avec une solution d'algues. L'algue connue sous le nom de *mousse du Japon*, *thao*, *singlass*, donne un très-bon résultat.

Nous préparons la solution en chauffant avec précaution l'eau contenant la mousse du Japon jusqu'à 90 degrés. A cette température, l'eau en dissout 4 pour 100 de son poids environ. Nous laissons ensuite tomber le feu, sans que la matière se précipite, jusqu'à 35 ou 40 degrés. L'émulsion avec le sulfure de carbone est faite dans un malaxeur. Il est indispensable que l'action soit très-rapide et le mélange très-intime.

En comptant sur l'emploi de la mousse du Japon pure (1), on pourrait établir ainsi le prix de revient du sulfure de carbone solidifié :

	fr.
Sulfure de carbone, les 100 kilogrammes...........	50
Solution de mousse du Japon, les 100 kilogrammes en contenant 4 kilogrammes à 3 francs le kilogramme.	12
Main-d'œuvre	3
Matière solide (200 kilogrammes)..................	65

On peut varier la proportion de sulfure de carbone comme on veut, jusqu'à en mettre 80 pour 100. La consistance du mélange solidifié est d'autant plus forte que la dissolution y est plus abondante.

L'évaporation du sulfure de carbone est très-lente. Un morceau de notre matière solidifiée, laissé à l'air pendant deux mois, renfermait encore une grande quantité de sulfure.

On pourrait donc obtenir, en enfouissant des morceaux de notre matière au pied de la vigne, la présence pendant un temps très-long de vapeurs de sulfure de carbone autour des radicelles. Il serait facile de mettre à la disposition des vignerons des échantillons de richesse différente en sulfure, et ils pourraient expérimenter eux-mêmes ceux qui conviendraient le mieux à la nature de leurs cépages et à l'humidité de leur sol, de façon à éviter tout inconvénient pour la végétation. »

— M. F. Le Clerc se met à la disposition de l'Académie pour l'une des expéditions destinées à l'observation du passage de Vénus.

— M. Brioschi, nommé correspondant pour la section de géométrie, adresse ses remerciements à l'Académie.

— Comète Swift (*e* 1880). Note de MM. Schulhof et Bossert, présentée par M. Mouchez.

— Influence de la pente de réfringence sur la réfraction astronomique. Note de M. S. Glasenapp, communiquée par M. Yvon Villarceau.

— Sur le contact des coniques et des surfaces. Note de M. G. Darboux.

— Sur une classe d'équations différentielles linéaires. Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du premier ordre. Note de M. J. Collet.

— Sur les équations différentielles linéaires du second ordre. Note de M. Mittag-Leffler.

— Réclamation de priorité, au sujet de la loi des températures d'ébullition correspondantes; par M. U. Duhring. — Cette réclamation, parfaitement justifiée, contre M. de Mondésir est très-raide. M. Dühring termine ainsi :

« Maintenant que j'ai publié la loi, en mai 1878, dans un ouvrage que le commerce a répandu en Allemagne et à l'étranger; que, en outre, la loi a été formulée dans plusieurs Notes adressées aux Académies et aux savants de l'Europe, j'ai lieu de m'étonner qu'elle puisse encore être présentée, par d'autres savants, comme leur appartenant en propre. »

L'excuse à donner, pour nos savants, c'est qu'ils ne savent pas l'allemand, et c'est pour cela que nous publions dans notre journal tant de travaux allemands pour la chimie, afin de rendre service à nos chimistes qui ne lisent aucun journal étranger et pourraient faire des découvertes dans le genre de celles de M. Mondésir, ce qui n'est pas *à désirer*.

— Sur la radiophonie. Deuxième Note de M. E. Mercadier (2). — « Je suis parvenu, par une méthode simple, à démontrer que les effets radiophoniques peuvent être produits par des sources dont l'éclat *lumineux* intrinsèque est beaucoup plus faible que celui d'une

(1) La mousse du Japon coûte, en Europe, lorsqu'elle est très-pure et comestible, environ 3 francs le kilogramme; mais nous obtenons de bonnes solidifications en la mélangeant avec des algues de prix inférieur, telles que le *Fucus crispus*.

(2) Voir la première Note. *Moniteur scientifique*, janvier 1881, p. 44.

lampe à gaz, ordinaire, et même par des radiations *invisibles* uniquement *calorifiques*. A cet effet, j'ai reconnu d'abord qu'on pouvait entendre les sons radiophoniques provenant des lampes oxyhydriques et des lampes à gaz sans avoir besoin de lentilles de concentration; il suffit de les approcher le plus près possible de la roue interruptrice en verre, en limitant le faisceau émis à l'aide d'un diaphragme d'ouverture convenable placé très-près de la roue.

J'ai pris alors un disque de cuivre de $0^m.002$ d'épaisseur et d'environ $0^m.040$ de diamètre, fixé à quelques centimètres de distance du diaphragme, et je l'ai chauffé sur la face opposée à la roue à l'aide d'un chalumeau ohyhydrique, en ménageant graduellement l'accès de l'oxygène. On obtient ainsi une source de radiations d'abord invisibles, mais dont la température peut être peu à peu portée au rouge sombre et au rouge clair. Or, dans ce dernier état, on entend très-nettement les sons produits par cette source si peu lumineuse, et, si l'on éteint le chalumeau, on entend des sons d'intensité décroissante, il est vrai, mais on les entend encore quand le disque est invisible dans l'obscurité. Ce dernier effet peut être produit d'une manière continue, en modérant assez la flamme du chalumeau pour que le disque conserve une température un peu inférieure à celle du rouge naissant. On peut faire sans difficulté cette observation avec des récepteurs en verre ou en mica, minces et enfumés, et l'on a ainsi un véritable *thermophone*. »

— Sur des méthodes nouvelles et économiques de produire des signaux lumineux intermittents. Note de M. E. Mercadier. — « On peut éviter des pertes considérables de lumière par des moyens consistant à n'utiliser la source lumineuse que lorsqu'on en a besoin. Il faut donc tâcher de réaliser pour la lumière ce qu'on fait avec tant de facilité pour l'électricité en télégraphie, où l'on ne fait passer le courant que lorsqu'on veut produire *effectivement* des signaux, tandis qu'on le rompt dans les intervalles entre les signaux consécutifs.

On voit immédiatement que, pour satisfaire à cette condition, il faut que la source lumineuse employée puisse être rapidement produite avec son éclat maximum et aussi rapidement éteinte.

J'indiquerai seulement aujourd'hui une source lumineuse intense et déjà connue, qu'on obtient par la combustion du pétrole à l'aide de l'oxygène.

On opère cette combustion facilement dans une lampe, extrêmement simple, que M. Dubosc a construite il y a déjà longtemps. C'est une lampe à mèche ronde. Au centre et dans l'axe vertical s'élève un tube dont la partie supérieure, d'un très-petit diamètre, vient déboucher un peu au-dessous du plan horizontal contenant l'extrémité de la mèche, qui ne dépasse guère elle-même le cylindre qui la contient.

Le tube central aboutit à un réservoir d'oxygène. En allumant la lampe et en faisant arriver ainsi au centre de la flamme un jet d'oxygène convenablement réglé, on produit une flamme qui a la forme d'une sorte d'ovoïde allongé d'assez petites dimensions, qui est très-blanche, et dont l'intensité se rapproche de la lumière oxyhydrique.

Cette lampe présente, au point de vue spécial qui nous occupe, une propriété particulièrement favorable. Lorsqu'on l'allume sans oxygène, elle donne une flamme fuligineuse qui n'éclaire pas; mais, quand on fait arriver le gaz, elle prend une intensité rapidement croissante et elle atteint son maximum dans un temps très-court : si bien que, si l'on met la flamme intense au foyer d'une lentille, de façon à produire un faisceau lumineux parallèle sur un écran éloigné, ce faisceau est très-éclairant, tandis qu'il est à peu près obscur avec la flamme non alimentée de gaz.

Il en résulte la possibilité de faire varier rapidement son intensité d'une quantité considérable et, par suite, de l'utiliser économiquement pour faire des signaux lumineux intermittents. »

— Sur le spectre d'absorption de l'ozone; par M. J. Chappuis. — « Le spectre d'absorption de l'oxygène ozonisé par l'effluve électrique observé à l'aide d'un spectroscope à un ou deux prismes présente onze bandes obscures bien nettes dans la partie ordinairement visible du spectre.

J'ai dressé une carte de ces bandes et je l'ai comparée aux cartes des bandes telluriques.

J'ai constaté la correspondance d'une bande dans l'orangé avec la raie α signalée par Angstrœm et dont il faut, d'après lui, attribuer l'origine à d'autres substances que la vapeur d'eau.

Sur la carte des raies atmosphériques d'Angstrœm est figurée, entre la raie D et la raie α, une bande qui s'étend de 606 à 613 et dont une partie coïncide avec la bande la plus large due à l'ozone.

Enfin, Angstrœm signale dans le jaune, vers la raie D, une bande d'absorption, toujours visible dans le spectre du ciel pur, qui s'étend de 5681 à 5812 à peu près et qu'il désigne, d'après Brewster, par la lettre δ. Or, dans cette même région se trouve une bande due à l'ozone et qui possède une partie commune avec cette bande δ.

Je poursuis en ce moment ce travail, et je n'ai voulu aujourd'hui que prendre date, pour me permettre de faire avec tout le soin désirable la comparaison directe du spectre solaire avec le spectre d'absorption de l'ozone.

La stabilité relative de l'ozone à basse pression et à basse température, la production presque incessante de ce corps par les décharges électriques, en font un élément important des hautes régions atmosphériques; sa couleur bleue joue donc certainement un rôle dans la coloration du ciel.

La comparaison des spectres permettra d'apprécier la proportion d'ozone contenue dans les couches d'air traversées par les rayons lumineux, et par suite de reconnaître si ce gaz suffit à lui seul pour expliquer le bleu du ciel, ou s'il n'a qu'une part dans la production de ce phénomène. »

— Action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures métalliques; par M. A. Ditte. — Les chlorures dont l'acide chlorhydrique augmente la solubilité se divisent en deux groupes : les uns, excessivement solubles dans l'acide concentré, forment avec cet acide des combinaisons cristallisées; les autres, toujours très-peu solubles, même à chaud, ne donnent par refroidissement que le chlorure anhydre considéré. L'étude des chlorures que l'acide chlorhydrique précipite de leurs dissolutions aqueuses conduira à des remarques du même genre; elles feront l'objet d'une prochaine communication de l'auteur.

— Action de l'acide fluorhydrique sur le bichromate d'ammoniaque. Note de M. L. Varenne, présentée par M. Peligot. — On sait qu'en traitant par l'acide chlorhydrique le bichromate d'ammoniaque, on obtient un composé analogue à celui que découvrit M. Peligot en faisant agir ce même acide sur le bichromate de potasse. J'ai préparé le composé correspondant dans la série du fluor.

Quand on verse sur du bichromate d'ammoniaque, finement pulvérisé ou en solution chaude et concentrée, de l'acide fluorhydrique en excès, on voit la liqueur se foncer rapidement, tout en restant parfaitement limpide. On évapore ensuite très-doucement et, par le refroidissement, on obtient de petits cristaux brillants d'une belle couleur rouge.

Il s'est présenté dans la préparation de ce sel une circonstance particulière. Pendant l'ébullition du mélange d'acide fluorhydrique et de bichromate, il s'est produit subitement un dégagement de gaz en bulles extrêmement ténues, et les bords du vase en platine dans lequel se faisait l'opération ont été nettement attaqués, ainsi que la spatule de même métal qui servait à l'agitation. On percevait en même temps une odeur particulière, ne ressemblant pas à celle du chlore, et qui paraît caractéristique. Du fluor aurait-il été mis en liberté dans ces conditions, de même que, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les mêmes chromates, il se dégage parfois du chlore? C'est ce que pourront peut-être décider des expériences que j'effectue actuellement, en même temps que je poursuis l'étude des réactions fournies par les hydracides sur les chromates. »

— Sur les dérivés chlorés de la strychnine. Note de MM. Ch. Richet et G. Bouchardat, présentée par M. Berthelot. — Il est question, dans ce Mémoire, de chlorhydrate de strychnine, de strychnine monochlorée et de chlorhydrate de strychnine monochlorée, puis de strychnine bichlorée, trichlorée et perchlorée. N'oublions pas la monochlorostrychnine

et encore moins l'hydrochlorostrychnine trichlorée et perchlorée, et l'hydrochlorostrychnine; enfin, inscrivons encore les dihydrostrychnine et trihydrostrychnine.

Or, M. Bouchardat a préparé tous ces sels, les a étudiés, physiquement et chimiquement, et M. Ch. Richet, physiologiquement. Ce dernier a reconnu que la strychnine perchlorée et l'hydrostrychnine perchlorée n'ont presque aucune action physiologique, à la dose de 0gr.5 à 1 gramme. C'est là une différence essentielle avec la strychnine monochlorée.

— Sur la cause de l'altération spontanée des sucres bruts de canne. Note de M. U. Gayon, présentée par M. C. Pasteur. — « On observe, en général, dans les sucres bruts de canne abandonnés à eux-mêmes, la transformation d'une partie de leur sucre cristallisable en sucre réducteur. J'ai fait voir (1) que cette altération, favorisée par la chaleur et par l'humidité, paraît due à une fermentation,

Depuis lors, j'ai publié diverses observations (2) qui établissent que le sucre réducteur dont il s'agit, inactif sur la lumière polarisée, est décomposable en glucose proprement dit et en lévulose. J'ai prouvé, en outre, que la formation du sucre interverti est toujours précédée de celle de glucose inactif. M. Horsin Déan a confirmé et justifié ce dernier résultat.

De nouvelles recherches me semblent démontrer que l'altération spontanée des sucres bruts de canne est bien une véritable fermentation. En voici les principales preuves :

1° Tous les sucres de canne que j'ai examinés au microscope ont présenté des organismes de la nature des levûres alcooliques, des torulas ou des moisissures ; les sucres colorés et riches en eau, glucose et matières azotées en renferment plus que les sucres blancs et secs.

2° La chaleur et l'humidité augmentent le nombre et la jeunesse des cellules végétales, en même temps qu'elles favorisent la production du sucre réducteur.

3° Les sucres très-riches en glucose contiennent du ferment inversif, précipitable par l'alcool et jouissant des mêmes propriétés que le ferment inversif de la levûre de bière.

4° Les agents antifermentescibles, neutres, empêchent la transformation du sucre et le développement des organismes microscopiques.

Ce dernier fait étant une confirmation précieuse des premiers, je rapporterai une de mes expériences.

Le 11 décembre 1879, je mets à la température constante de 40 degrés des flacons scellés contenant :

N. 1. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes eau distillée.

N° 2. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée de salicylate de soude.

N° 3. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée d'acétate de soude.

N° 4. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée d'acétate de potasse.

N° 5. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée de chloral hydraté.

N° 6. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée de borax.

N° 7. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée de bisulfite de chaux.

N° 8. 100 grammes sucre brut de canne à 2.89 pour 100 de glucose + 5 centimètres cubes solution concentrée d'acide sulfureux.

---

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 26 mars 1877.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 9 septembre 1878 ; *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 2e série, t. II, p. 26 et 30, et t. III, p. 25.

Ces divers agents sont connus pour leurs propriétés antiseptiques ou antifermentescibles.

Les 17 et 18 janvier 1880, c'est-à-dire après plus d'un mois de séjour à l'étuve, les sucres sont analysés, et j'obtiens :

	Nº 1.	Nº 2.	Nº 3.	Nº 4.	Nº 5.	Nº 6.	Nº 7.	Nº 8.
	—	—	—	—	—	—	—	—
Sucre cristallisable.....	85.14	90.24	89.14	89.04	89.14	87.66	81.77	76.51
Glucose	0.98	3.09	3.49	3,59	4.25	6.55	10.53	16.06

L'acide sulfureux et le bisulfite de chaux ont produit une quantité notable de glucose, soit par leur acidité propre, soit par la formation d'un peu d'acide sulfurique.

Le borax n'a pas manifesté son action antifermentescible, mais il a donné un résultat curieux à un autre point de vue : il a diminué l'action du sucre sur la lumière polarisée, tandis qu'il excite d'ordinaire celle de la mannite.

Les acétates de soude et de potasse, le chloral hydraté, qui n'agissent que sur les ferments organisés, ont empêché le développement de ces derniers, sans arrêter l'action du ferment soluble préexistant.

Le salicylate de soude, qui, au contraire, paralyse à la fois la vie des ferments organisés et l'action des ferments solubles, a maintenu le sucre dans son état primitif.

Cet ensemble de faits prouve donc que les organismes contenus dans le sucre brut de canne, en se multipliant, produisent du ferment inversif. Ce dernier transforme alors le sucre cristallisable en sucre réducteur. Jusqu'à 10 ou 12 pour 100, le sucre réducteur est inactif ; mais au delà de 12 pour 100, ce qui arrive rarement, il a un pouvoir rotatoire gauche, dont l'intensité augmente avec le degré d'altération du sucre brut.

On remarquera que ces résultats peuvent conduire à des conséquences pratiques de la plus grande importance, soit dans la fabrication, soit dans le transport ou la conservation des sucres bruts de canne. On emploie, il est vrai, l'acide sulfureux ou le bisulfite de chaux pour empêcher l'altération du jus de la canne à sucre ; mais il semble que ces agents seraient plus avantageusement remplacés par le salicylate de soude ou les acétates de potasse ou de soude. »

— Sur les variations de la sensibilité lumineuse, suivant l'étendue des parties rétiniennes excitées. Note de M. Aug. Charpentier, présentée par M. Vulpian.

— Recherches anatomiques sur l'onchidie ; par M. J. Joyeux-Laffuie.

— Serpentines de la Corse ; leur âge et leur origine ; par M. Dieulafait.

— M. W. de Fonvielle transmet à l'Académie une série d'articles extraits du journal l'*Électricité,* et tendant à établir que les phénomènes acoustiques signalés par M. G. Bell sont dus à l'action de la chaleur.

D'après M. de Fonvielle, l'explication formulée récemment par M. Mercadier avait été indiquée par une Lettre de M. Dujardin, insérée le 20 octobre dans ce même journal. Depuis cette époque, la théorie proposée par M. Dujardin avait été adoptée par M. de Fonvielle lui-même ; il l'avait appuyée par de nombreux arguments, publiés avant la Note récente de M. Mercadier.

Séance du 20 décembre. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. Michel Chasles, doyen de la section de géométrie.

M. Chasles est mort le samedi 18 décembre. La nouvelle a été transmise à l'Académie, le jour même, par une lettre de M. Henri Chasles, son neveu. Les obsèques doivent avoir lieu demain mardi 21 décembre.

M. le Président, après s'être fait l'interprète des regrets de l'unanimité des membres de l'Académie, propose de lever immédiatement la séance.

Le *Compte-rendu* du 20 décembre ne contient que les éloges prononcés sur sa tombe par M. J. Bertrand, au nom de l'Académie des sciences; par M. Bouquet, au nom de la Faculté des sciences; par M. Laussedat, au nom de l'École polytechnique et du Conseil de

perfectionnement de cette École; par M. Dumas, au nom de la Société des amis des sciences; par M. Rolland, au nom de la Société amicale des anciens élèves de l'École polytechnique.

« Michel Chasles, né dans le pays chartrain, le 15 novembre 1793, entrait, nous dit M. Laussedat, à l'École polytechnique en 1812. Après avoir pris une part glorieuse à la défense de Paris, en 1814, il était classé d'abord dans le génie; mais, peu de temps après, il donnait sa démission et réintégrait l'École, en 1815, en qualité d'élève. Enfin, il en sortait de nouveau, renonçant volontairement aux carrières publiques, malgré le rang élevé qu'il occupait parmi ses camarades. Quelques années plus tard, il se retirait à Chartres, étranger, en apparence, au mouvement scientifique, mais préludant déjà aux grandes découvertes qui devaient immortaliser son nom.

Toujours passionné pour la géométrie, dit M. Bertrand, il résolvait de beaux problèmes, comme au Collége, trouvait chaque jour d'élégants théorèmes, inventait des méthodes générales et fécondes, sans attirer l'attention des maîtres de la science et sans y prétendre. « Que de talent perdu! » disaient les plus bienveillants, sans songer même à traiter d'égal ce jeune homme obstiné à approfondir les théories élémentaires, et qui, bientôt peut-être, devait, par elles, s'élever bien au-dessus d'eux.

Sans s'attrister, sans se plaindre, sans se décourager surtout, M. Chasles poursuivait son œuvre, et sur le terrain qu'il aimait, il a trouvé la gloire, sans avoir rien fait pour l'atteindre, si ce n'est quelques chefs-d'œuvre.

Le premier qui s'imposa à l'attention fut l'admirable *Aperçu historique*, qui, sous ce titre, plus que modeste, restera l'œuvre la plus savante, la plus profonde et la plus originale qu'ait jamais inspirée l'histoire de la science.

Plus d'une fois, M. Chasles, sans abandonner la méthode géométrique, a montré avec un rare bonheur qu'un même lien mystérieux et étroit réunit et rapproche toutes les vérités mathématiques. On lui doit, dans l'une des théories les plus hautes et les plus difficiles du calcul intégral, d'élégants théorèmes admirés des analystes; il a ajouté à la mécanique un chapitre devenu classique sur le déplacement des corps solides; il a rencontré dans la théorie de l'attraction les plus beaux théorèmes et les plus généraux, qui ont renouvelé la théorie de l'électricité statique. Sans essayer ici une énumération infinie, comment ne pas citer encore, entre tant d'œuvres originales et célèbres, ses beaux travaux sur l'attraction des ellipsoïdes? Admirés et loués par Poinsot, ils ont eu la fortune d'exciter entre les analystes et les purs géomètres une noble émulation, longtemps prolongée au très-grand profit de la science.

M. Chasles a poursuivi son œuvre sans interruption depuis sa sortie du lycée jusqu'à l'âge de quatre-vingt-sept ans. Soixante-huit années séparent la première Note de l'élève Chasles, insérée dans la *Correspondance sur l'École polytechnique*, du dernier Mémoire présenté à l'Académie des sciences. Tous les géomètres, sans distinction de nationalité ni d'école, se sont inclinés devant ce vénérable vieillard. Tous ont admiré sa puissance d'invention, sa fécondité, que l'âge semblait rajeunir, son ardeur et son zèle, continués jusqu'aux derniers jours.

La vie de M. Chasles a été heureuse et simple; il a trouvé dans la science, avec les plus grandes joies, une gloire qui sera immortelle, et dans la vive affection de ses amis, dans leur assiduité empressée aux réunions où il les conviait avec une grâce si aimable, dans leur respectueuse déférence en toute circonstance, la consolation de sa vieillesse. »

« M. Chasles, dit à son tour M. Dumas, n'était pas moins distingué par le cœur que par le génie. Il appartenait à la Société des Amis des sciences depuis sa fondation; il en était membre-né; il en eût été le président naturel, à la mort de Thenard, si des motifs de santé ne nous avaient forcés à respecter sa liberté. Mais nous savons tous avec quelle conscience scrupuleuse il suivait les travaux de notre Conseil, quel précieux concours il apportait aux progrès de notre œuvre, quel empressement il mettait à découvrir, à signaler toute souffrance digne de sollicitude, et avec quelle générosité sa bourse s'ouvrait, discrètement et sans bruit, pour suppléer aux défaillances de nos budgets trop souvent impuissants.

Les savants auxquels l'âge ou la maladie ont rendu des secours nécessaires, les familles

de ceux d'entre eux que la mort a enlevés avant l'heure et qu'ils ont laissées sans appui, perdent en M. Chasles le plus compatissant des témoins de leur douleur, l'avocat le plus pénétrant de leur cause sacrée, le bienfaiteur le plus prompt à leur tendre une main secourable.

Si les infortunés auxquels nous transmettions ses dons secrets étaient heureux de les recevoir, il se montrait plus heureux lui-même au moment où il nous en confiait la distribution. L'esprit de charité dont il était possédé, cette ardente passion de la bienfaisance qui l'animait, ne connaissaient pas d'obstacles. Sa bonté n'admettait ni délai, ni ajournement, ni objection; souffrance connue devait être souffrance partagée et soulagée. Il vous avait apporté sa renommée, nous avions en partage cette bonté expansive, au cœur large, se multipliant, impatiente et pressante, devant tout malheur à soulager, et disparaissant dès que le bien était accompli.

La douleur rencontrait toujours M. Chasles, la reconnaissance jamais. C'est sur sa tombe seulement que ceux qui gardent la mémoire de ses bienfaits peuvent venir enfin déposer respectueusement l'expression de leur éternelle gratitude.

La Société des Amis des sciences, au nom de toutes ces infortunes soulagées, de ces malheurs consolés, au nom des infirmes, des veuves et des orphelins qui ont reçu ses bienfaits, vient dire un dernier adieu non-seulement au savant illustre, mais à l'homme souverainement bon dont elle gardera la mémoire avec tendresse et piété.

Adieu! Chasles, adieu! »

C'est par cette dernière citation que nous terminons le concert d'éloges rendus à cet homme de bien et que nous avons cru devoir reproduire ici.

Séance du 27 décembre. — M. Faye, en présentant l'*Annuaire du Bureau des longitudes pour l'année 1881*, donne les détails suivants : — « Plusieurs améliorations ont été introduites dans ce volume. Je citerai, en particulier : la détermination de toutes les fêtes mobiles pour les calendriers grégorien, grec, israélite et musulman; une Table plus étendue de corrections pour calculer les levers et couchers de la Lune dans toute l'Europe et même en Algérie; une Table des digressions de la Polaire, qui donne l'azimut de cet astre au moment où il s'écarte le plus du méridien, de manière à permettre aux topographes, aux voyageurs, etc., de s'orienter avec exactitude au moyen d'une simple observation; la refonte des éléments du système solaire; enfin une Table nouvelle des indices de réfraction des gaz et des vapeurs, donnée par M. Mascart.

Les Notices comprennent une histoire des Observatoires qui existaient en France avant la Révolution; M. Tisserand y signale la grande activité astronomique qui a régné à cette époque, activité principalement due à l'initiative individuelle. M. Faye a donné une notice, ornée de planches, sur la géologie comparée de la Lune et de la Terre. »

— Sur la série de Fourier et autres représentations analytiques des fonctions d'une variation réelle. Note de M. Hermite.

— Sur la vitesse de propagation de la lumière. Note de M. A. Cornu. — C'est une critique et une réfutation de la Note de M. Gouy, publiée dans les *Comptes-rendus*, t. XCI, p. 877.

— Sur les chlorhydrates des chlorures métalliques et sur la réduction des chlorures par l'hydrogène; par M. Berthelot. — « C'est une propriété commune à un grand nombre de chlorures métalliques, et plus générale qu'on ne l'a supposé jusqu'ici, que celle de se combiner avec les hydracides pour former des composés définis. On connaît depuis longtemps le chlorhydrate de chlorure d'or, le chlorhydrate de chlorure de platine. P. Boullay avait signalé autrefois deux chlorhydrates de chlorure de mercure, dont M. Rindell, savant finlandais, a repris l'étude dans mon laboratoire, au printemps de cette année : ses résultats n'ont pas encore été publiés; mais il me paraît nécessaire de les rappeler. L'accroissement de solubilité des chlorures de plomb, de cuivre (sel cuivreux), d'argent, dans l'acide chlorhydrique concentré, semble également dû à la formation de composés du même ordre.

Or, ces chlorhydrates me paraissant jouer un rôle essentiel dans un certain nombre de réactions, j'ai été conduit à en reprendre l'étude depuis quelques mois, au double point de vue chimique et thermique. Le sujet est riche; car beaucoup de chlorures, bromures, iodures métalliques s'unissent aux hydracides correspondants, pour former des corps cristallisés, en proportions multiples, souvent hydratés; la chaleur de formation de ces composés, depuis l'hydracide gazeux et l'eau liquide, ne surpasse pas beaucoup d'ordinaire celle qui répondrait à la simple dissolution dans l'eau de l'hydracide qui concourt à former le nouveau sel. Tandis que je poursuivais cette recherche, j'ai appris, par le dernier numéro des *Comptes-rendus* (t. XCI, p. 986), que M. Ditte, à qui la science doit tant de travaux intéressants, était entré de son côté, et à un point de vue différent, dans une voie analogue. Cette circonstance m'oblige à faire connaître, dès à présent, une partie de mes résultats. »

— Sur une base oxygénée dérivée de l'aldol. Note de M. Ad. Wurtz. — « J'ai décrit, il y a quelque temps, sous le nom de *dialdane*, un produit résultant de la condensation de l'aldol, et qui dériverait du dialdol, par perte d'une molécule d'eau. Ce produit, qu'il est facile d'obtenir pur en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau, réagit sur l'ammoniaque à 100 degrés. On l'enferme dans d'épais matras en verre vert, avec un excès d'ammoniaque aqueuse, et l'on chauffe pendant deux jours au bain-marie. Le dialdane, peu soluble dans l'eau froide, se dissout d'abord, et la solution laisse déposer bientôt une matière résineuse incolore. C'est la nouvelle base.

La base oxygénée dérivée du dialdane se rapproche, par sa composition et aussi par l'amertume de sa solution et de son chlorhydrate, des bases oxygénées naturelles. Le dialdane est une aldéhyde, et il n'est pas impossible que des corps de ce genre interviennent dans les synthèses naturelles de bases oxygénées. »

— Des effets de l'arrachement de la partie intra-crânienne du nerf glosso-pharyngien; par M. Vulpian.

— Observations sur quelques animaux de Madagascar; par M. Alph. Milne-Edwards.

— Ordre de naissance des premiers vaisseaux dans l'épi des *lolium* (première partie); par M. A. Trécul.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant, pour la section de minéralogie, en remplacement de feu M. Miller, de Cambridge.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 45,

M. Sella obtient...........	42	suffrages.
M. Domeyko..............	2	—
M. Gould.................	1	—

M. Sella, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu correspondant de l'Académie.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant, pour la section d'astronomie, en remplacement de feu M. Mac-Lear.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 42,

M. Warren de la Rue obtient.	40	suffrages.
M. Auwers..................	1	—
M. Gould....................	1	—

M. Warren de la Rue, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu correspondant de l'Académie.

— Observations pour servir à l'étude du phylloxera; par M. J. Lichtenstein, délégué de l'Académie.

MM. L. Pilleux, E. Préaubert, Fua, S. Clémenceau, A. Nelter, A. Basin, adressent des Notes à l'Académie dont les *Comptes-rendus* ne donnent que les titres.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que la onzième partie du tome II du « Recueil des Mémoires sur le passage de Vénus sur le soleil », est en distribution au secrétariat.

— M. L. Picard prie l'Académie de vouloir bien le comprendre au nombre des officiers de marine destinés à faire partie des expéditions du passage de Vénus, en 1882.

— Détermination de la durée de la rotation de la planète *Jupiter*. Note de M. Cruls, transmise par S. M. don Pedro et présentée par M. Tresca.

— Sur la comète Hartwig (*d* 1880). Note de MM. Schulhof et Bossert, présentée par M. Mouchez.

— Observations solaires faites à l'observatoire royal du Collége romain, pendant le troisième trimestre 1880, et observation de la comète Swift (*e* 1880) ; par le P. Tacchini.

— Sur le contact des coniques et des surfaces. Note de M. Moutard.

— Sur une propriété des fonctions uniformes d'une variable et sur une classe d'équations différentielles. Mémoire de M. E. Picard, présenté par M. Hermite.

— Sur une nouvelle méthode de produire des signaux lumineux intermittents. Note de M. A. Crova. — L'auteur rappelle qu'en 1870 et 1871, il entreprit avec Le Verrier un travail sur un système de télégraphie optique de jour et de nuit, destiné au service des places fortes et des armées en campagne, et qu'il construisit dans ce but un appareil qui réalisait un système de signaux lumineux *absolument identique* à celui qu'a décrit M. Mercadier dans sa communication du 13 décembre dernier, avec cette seule différence que, dans la plupart des cas, on faisait usage d'une lampe à huile, au lieu d'une lampe à pétrole, etc., etc.

— Sur un nouveau théorème électro-dynamique. Note de M. G. Cabanellas, présentée par M. Cornu.

— Régulateur de pression pour les vapeurs. Note de M. d'Arsonval.

— Sur un nouveau dérivé du sulfure d'azote. Note de M. Eug. Demarçay, présentée par M. Cahours.

— Sur un hypophosphite platineux. Note de M. R. Engel, présentée par M. Wurtz.

— Sur les borotungstates de sodium. Note de M. D. Klein, présentée par M. Wurtz.

— Sur quelques faits relatifs à la transformation du chloral en métachloral. Note de M. Byasson, présentée par M. Berthelot. — « On sait que le chloral, conservé en vase clos ou scellé, à la lumière ou à l'obscurité, se transforme, au bout d'un temps variable, en un corps insoluble dans l'eau et désigné sous le nom de *métachloral*. Cette transformation s'opère quels que soient le soin apporté à la préparation et à la purification du chloral liquide, et le nombre des distillations qu'on lui fait subir.

Or, un premier fait facile à vérifier est le suivant : le chloral anhydre, quel que soit le nombre de rectifications qu'on lui fait subir, retient des traces d'acide sulfurique ; mais le chloral anhydre débarrassé de ces traces d'acide sulfurique se conserve indéfiniment à l'état liquide, soit à la lumière, soit à l'obscurité, ou tout au moins pendant quatre années, époque à laquelle remontent nos expériences.

Pour enlever au chloral anhydre les dernières traces d'acide sulfurique, nous avons pensé à l'agiter avec $^1/_{100}$ de son poids de baryte caustique, grossièrement pulvérisée : le liquide, décanté et redistillé, a pu se conserver pendant quatre années, et des échantillons envoyés à l'Exposition de Philadelphie sont revenus sans avoir subi l'apparence d'une transformation. Frappé de ce fait, nous avons institué des expériences (l'auteur les détaille), d'où nous pouvons conclure que la transformation du chloral anhydre liquide est due à l'action d'une trace d'acide sulfurique, et que cette transformation peut être empêchée, ou longtemps retardée, en le soumettant à l'action de la baryte caustique.

— Sur les produits d'oxydation de l'acide cholalique. Note de M. P.-T. Clève, présentée par M. Wurtz.

— Sur l'excrétion, par l'urine, de soufre incomplétement oxydé, dans divers états pathologiques du foie. Note de MM. R. Lépine et Havard, présentée par M. Vulpian.

— Sur la sensibilité visuelle et ses rapports avec la sensibilité lumineuse et la sensibilité chromatique. Note de M. A. Charpentier, présentée par M. Vulpian.

— De la distribution de la lumière dans le spectre solaire (spectre des daltoniens). Note de MM. J. Macé et W. Nicati, présentée par M. Vulpian.

— Des réactions de la zone du cerveau dite *motrice*, sur les animaux paralysés par le curare. Note de MM. Couty et de Lacerda, présentée par M. Vulpian.

— Sur le passage des globules rouges dans la circulation lymphatique. Note de M. Laulanié, présentée par M. Bouley.

— Sur les gaînes interne et externe des poils (stratum vésiculeux, formation réticulée, lame kératogène). Note de M. J. Renaut, présentée par M. Bouley.

— Nouvelles recherches sur les organes du tact. Note de M. L. Ranvier.

— Sur les terminaisons nerveuses sensitives, dans la peau de quelques insectes. Note de M. H. Wiallanes, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur les cylindres sensoriels de l'antenne interne des crustacés. Note de M. S. Jourdain, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Mollusques marins vivant sur les côtes de l'île Campbell. Note de M. H. Filhol, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Examen de la faune marine des sables supérieurs de Pierrefitte, près Étampes. Note de M. Stanislas Meunier.

— Sur l'âge du soulèvement du pays de Bray. Note de M. G. Dollfus, présentée par M. Daubrée.

— Sur les schistes cristallins du Brésil et les terres rouges qui les recouvrent ; par M. Gorceix.

— A quatre heures trois quarts l'Académie se forme en comité secret et lève ensuite sa séance à six heures.

Séance du 3 janvier 1881. — L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un vice-président pour l'année 1881, lequel doit être choisi, cette année, parmi les membres de l'une des sections des sciences mathématiques.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 56, M. Jamin obtient 32 suffrages, M. Rolland 17, plus à MM. Desains, Hermite, Phillipps, chacun 1 suffrage ; M. Jamin, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé vice-président pour l'année 1881.

Conformément au règlement, le président sortant de fonctions fait connaître l'état où se trouve l'impression des *Recueils* de l'Académie et les changements arrivés pendant le cours de l'année aux membres et correspondants de l'Académie.

M. Edmond Becquerel quitte ensuite le fauteuil de la présidence et M. Wurtz, vice-président, le remplace.

M. Jamin, qui vient d'être nommé vice-président, prend la place de M. Wurtz et l'Académie reprend la suite de ses travaux.

— Sur l'oxyde de fer magnétique. Note de M. Berthelot.

— Recherches de M. Fournier sur la baisse du baromètre dans les cyclones. Note de M. Faye.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant, pour la section d'astronomie, en remplacement de M. Peters. Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 46, M. Gould obtient 46 suffrages.

M. Gould, qui a obtenu l'unanimité des suffrages, est élu correspondant de l'Académie.

M. E. Haunet adresse, pour le concours du prix Bordin, une Note sur un moyen d'atténuer les inconvénients ou les dangers que présentent les produits de la combustion sortant des cheminées des machines à vapeur.

M. Warren de la Rue, nommé correspondant, adresse ses remercîments à l'Académie.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Deux brochures de M. E. Delfortrie, concernant « les dunes littorales du golfe de Gascogne » et la « découverte d'un squelette entier de *Rytiodus* dans le falun aquitanien » ;

2° Un ouvrage de M. le docteur Otto Hahn, imprimé en allemand, sur « les météorites et leurs organismes ».

M. le Secrétaire perpétuel, en présentant ce dernier ouvrage, fait remarquer que l'examen des planches dont il est accompagné a permis de constater, à Paris, que l'auteur a été victime d'une illusion, en attribuant à des organismes les aspects que présentent certaines configurations des météorites naturelles. Ces mêmes aspects se retrouvent, en effet, dans des météorites artificielles, produites par l'action du feu.

— M. Ch. Hatt écrit qu'il se met à la disposition de l'Académie pour l'une des expéditions qui seront chargées de l'observation du passage de Vénus en 1882.

— Sur les observations des satellites de Jupiter, faites à l'Observatoire de Toulouse en 1879. Note de M. B. Baillaud.

— Sur un procédé d'observation astronomique à l'usage des voyageurs, les dispensant de la mesure des angles par la détermination de la latitude et du temps sidéral. Mémoire de M. Ch. Rouget, présenté par M. F. Perrier.

— Détermination des lignes de courbure de toutes les surfaces de quatrième classe, corrélatives des cyclides, qui ont le cercle de l'infini pour ligne double. Note de M. G. Darboux.

— Mesure de la force électromotrice des piles. Note de M. J.-B. Baille, présentée par M. Edm. Becquerel.

— Sur la vitesse de la lumière ; réponse à M. Cornu ; par M. Gouy. — « J'ai soumis récemment à l'Académie la première partie d'un Mémoire sur la propagation de la lumière ; les *Comptes-rendus* contiennent, sous une forme succincte, les conclusions de ce travail. Dans une Note présentée à la dernière séance, M. Cornu déclare ces conclusions inexactes et leur propose plusieurs objections qui ne me paraissent pas s'appliquer aux idées que j'ai émises. Il me suffira, pour le montrer, d'ajouter à mon exposé trop sommaire quelques développements.

— Étude sur les spectrophotomètres. Note de M. Crova, présentée par M. Berthelot.

— Sur un procédé pour faire reproduire la parole aux condensateurs électriques et, en particulier au condensateur chantant. Note de M. A. Dunand, présentée par M. Th. du Moncel.

— Sur la densité de la vapeur de l'iode. Note de MM. J.-M. Crafts et F. Meier, présentée par M. Friedel. — « Quant aux conclusions théoriques, tous les faits sont d'accord avec l'hypothèse déjà avancée, que l'iode peut exister à de basses températures à l'état moléculaire I^2 et aux plus hautes à l'état atomique I, et que les variations de la densité avec la température et la pression correspondent avec une dissociation qui progresse suivant des lois souvent observées entre ces deux termes. Quand il s'agit de la dissociation d'une molécule en atomes homogènes, on ne peut pas employer les méthodes de démonstration qui ont servi à M. Sainte-Claire Deville dans son travail classique, et il faut admettre que les preuves absolues font défaut ; mais on ne peut pas méconnaître que tous les phénomènes se passent comme on les observerait s'il y avait une dissociation, et cette hypothèse nous paraît offrir la seule explication du fait curieux, que les deux limites correspondent avec deux proportions chimiques simples et bien définies I^2 et I.

L'effet d'une diminution de tension pour faciliter une dissociation est connu, et l'on peut citer, à cet égard, les travaux de M. Friedel, sur la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'oxyde de méthyle, et de M. Lemoine sur l'acide iodhydrique.

M. Salet a observé que la couleur des vapeurs de l'iode devient beaucoup moins foncée à de hautes températures, et nous espérons que notre travail pourra fournir une base nu-

mérique aux spéculations sur la décomposition des éléments qu'on a fondées sur des observations spectroscopiques. »

— Sur la préparation directe des composés chlorés et bromés de la série méthylique, et particulièrement du chloroforme et du bromoforme. Note de M. ALB. DAMOISEAU, présentée par M. Chatin. — « Dans une Note antérieure, j'ai décrit une méthode qui permet de réaliser la substitution du chlore et du brome dans les composés hydrocarbonés, en combinant l'action d'une température élevée et la propriété condensante de certains corps poreux. Je viens exposer les résultats que m'a fournis l'application de cette méthode à la préparation des dérivés chlorés et bromés de la série méthylique.

Si l'on prend pour point de départ le chlorure de méthyle, on réussit aisément à produire les composés $C^2H^2Cl^2$, C^2HCl^3 et C^2Cl^4 au moyen de la disposition suivante :

Un courant régulier de chlore, fourni par un appareil continu, vient se mélanger en proportions convenables au chlorure de méthyle, pour traverser ensuite un long tube contenant du charbon animal et chauffant entre 250 et 350 degrés. A l'extrémité du tube, on peut constater que, dans le commencement, la substitution s'opère avec une régularité parfaite ; le chlore disparaît absolument. Il suffit de refroidir les gaz, après avoir absorbé l'acide chlorhydrique par un lavage à l'eau, pour recueillir un produit dont la composition répond sensiblement au mélange de chlore et de chlorure de méthyle employé. On peut ainsi, par exemple, préparer rapidement plusieurs centaines de grammes de chloroforme.

La réaction s'effectue avec une telle netteté, que la possibilité de produire économiquement le chloroforme par cette méthode ne me paraît pas douteuse ; il suffirait pour cela que l'industrie pût livrer à un prix convenable du chlorure de méthyle suffisamment pur.

La réaction du brome sur le bromure de méthyle s'opère tout aussi aisément, et l'on produit à volonté, en variant seulement la proportion du brome, les composés $C^2H^2Br^2$, C^2HBr^3, C^2Br^4.

Mes observations montrent qu'on peut également obtenir les dérivés par substitution d'un assez grand nombre de composés stables à la température indiquée. Toutefois, cette condition de température se trouve notablement modifiée par les circonstances de l'opération, et notamment par la présence du noir animal. Ainsi, l'acide acétique décomposable, seulement vers le rouge sombre dans les conditions ordinaires, donne, quand on le traite par le chlore ou le brome et le noir animal à 300 degrés, non pas des acides acétiques chlorés, mais des produits de destruction de l'acide acétique et les dérivés substitués de ces derniers.

Si, par exemple, on opère avec un mélange contenant 2, 4, 6 atomes de brome pour 1 molécule d'acide acétique, dès 300 degrés les gaz qui sortent du tube sont sensiblement décolorés ; mais, après avoir absorbé l'acide bromhydrique, on constate la présence d'une quantité considérable d'acide carbonique. Les produits condensables sont presque entièrement constitués par des dérivés bromés du formène.

Avec le chlore et l'acide acétique, on obtient en peu de temps des quantités relativement considérables de chloroforme. Avec le brome, l'opération est plus facile encore à régler et constitue le mode opératoire le plus avantageux pour l'obtention du bromoforme. Je donnerai sur ce point quelques indications.

Un mélange formé de 1 partie d'acide acétique cristallisable et de 8 parties de brome pénètre goutte à goutte dans un tube à charbon chauffé entre 280 et 300 degrés. Les produits de la réaction, refroidis, tombent dans un flacon vide disposé à cet effet ; l'acide bromhydrique est absorbé dans un flacon laveur à eau. Une petite quantité de brome est entraînée par l'acide carbonique. Dans ces conditions, j'ai pu recueillir en quelques heures plus de 500 grammes d'un produit dont les quatre cinquièmes passaient entre 147 et 255 degrés. Le bromoforme bout à 152 degrés.

— Sur les fonctions du muscle petit oblique de l'œil, chez l'homme. Note de M. FANO, présentée par M. H. Bouley.

— Faits pour servir à l'étude de la formation des brouillards. Note de M. CH. ANDRÉ.

— Nouvelle éruption du Mauna-Loa (îles Hawaï). Note de M. W.-L. Green. (Extrait d'une lettre adressée à M. Daubrée.) — « Le grand volcan des îles Hawaï, le Mauna-Loa, est entré en éruption le 9 novembre dernier, avec une violence dont on a eu rarement des exemples. Un double courant de lave, de 60 à 80 kilomètres de longueur, est sorti en un point qu'on précisera mieux lorsque l'accès en sera permis, et qui paraît situé entre les cratères de 1855 et de 1860.

Un témoin oculaire décrit le spectacle imposant de l'immense masse, se mouvant lentement avec une force irrésistible et charriant à sa surface de volumineux quartiers de roches, aussi facilement que l'eau transporte de frêles embarcations. Le front de ce fleuve de pierres incandescentes s'élevait comme une muraille de 4 à 10 mètres de hauteur, cédant sans cesse sous la pression qu'il subissait et se déchirant en débris aussitôt recouverts par la masse fluide. Les scories recouvraient complétement la lave, qui n'a été directement visible nulle part. »

— Sur la formation d'une couche mince de glace à la surface de la mer, observée à Smyrne, pendant l'hiver de 1879. Note de M. Carpentin.

— Sur un nouvel emploi de l'électricité; par M. O.-F. Grandt. — « L'auteur annonce à l'Académie qu'il a construit un appareil pour mettre en mouvement les navires.

La machine à vapeur ordinaire actionne un ou plusieurs appareils électrodynamiques d'induction. Le courant électrique est transmis à un voltamètre contenant de l'eau acidulée, qui se décompose en oxygène et hydrogène. Ces gaz sont conduits dans un tube, à l'arrière ou à l'avant de la coque, selon que l'on veut marcher en avant ou en arrière; ils s'échappent par une ouverture pratiquée près de la quille du navire.

Un peu au-dessus de cette ouverture, se trouvent deux pointes de platine, isolées l'une de l'autre, et en communication avec un appareil d'induction de Ruhmkorff. Lorsque le gaz s'échappe par l'ouverture, près de la quille, une étincelle part et allume le gaz, qui fait explosion, et cette explosion fait avancer ou reculer le navire. »

— M. Larrey présente, dans les termes suivants, de la part de M. le général Barnes, le premier volume, en anglais, de l'*Index-Catalogue de la bibliothèque de l'Office du chirurgien général de l'armée des États-Unis d'Amérique, à Washington* :

Ce volume in-4°, de près de 900 pages à deux colonnes, contenant les noms d'auteurs et les sujets, offre un plan analytique tellement vaste, qu'il s'arrête à la première partie de la lettre B, au nom de *Berlinski*, indiqué sur le titre.

C'est le spécimen le plus complet et le plus méthodique d'une Table de toutes les matières afférentes aux sciences naturelles et aux sciences médicales, dans leur ensemble, ainsi que dans leurs applications à l'hygiène, à la médecine et à la chirurgie des armées.

Séance du 10 janvier. — Sur les conditions relatives à l'expression théorique de vitesse de la lumière; par M. A. Cornu. — Nouvelle réponse à M. Gouy et confirmation de ses premières observations.

— Substances cristallines produites aux dépens de médailles antiques, immergées dans les eaux thermales de Baracci, commune d'Olineto (Corse); par M. Daubrée.

— Sur les étoiles de mer draguées dans les régions profondes du golfe du Mexique et de la mer des Antilles par le navire *The Blake*, de la marine des États-Unis. Note de M. Éd. Perrier. — De l'étude qui a été faite, il résulte que sur soixante-dix espèces d'étoiles de mer recueillies par M. Alexandre Agassiz dans son voyage, M. E. Perrier a trouvé quarante-trois espèces nouvelles pour la science dont tous les doubles doivent rester aux collections du Muséum.

— Sur une classe d'équations différentielles linéaires dont les coefficients sont des fonctions algébriques de la variable indépendante. Mémoire de M. Appell, présenté par M. Bouquet.

— Sur l'appareil circulatoire des crustacés isopodes. Note de M. Y. Delage, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— M. Hervé-Mangon est désigné par M. le Ministre de la guerre pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'École polytechnique, au titre de membre de l'Académie des sciences, pendant l'année scolaire 1880 et 1881, en remplacement de M. Chasles, décédé. Avis de cette nomination est donné par le ministre lui-même.

— M. Abria, élu correspondant pour la section de physique, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. l'Inspecteur général de la navigation adresse les états des crues et des diminutions de la Seine, observées chaque jour au pont Royal et au pont de la Tournelle, pendant l'année 1880.

Les plus hautes eaux ont été observées le 4 janvier au pont Royal, à $5^m.55$, et au pont de la Tournelle, le même jour, à $4^m.45$; les plus basses eaux, au pont Royal, le 3 février, à $0^m.74$, et au pont de la Tournelle, le 4 du même mois, à 0^m32 au-dessous de zéro.

— Le phylloxera en Californie. Note de M. F. de Savignon, présentée par M. Hervé-Mangon. — « Une mission que j'ai remplie en Californie pendant l'été de 1880, et qui avait pour but principal l'étude du phylloxera et des vignes dans ce pays, m'a permis de faire des observations que j'ai soumises à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce, dans un rapport spécial. J'en extrais les considérations suivantes :

Le phylloxera est regardé par les vieux vignerons californiens comme un parasite naturel aux vignes cultivées. Tous ceux à qui il a été montré affirment l'avoir toujours connu : il n'aurait donc pas été introduit en Californie sur des plants importés du Bordelais.

Vers 1873, les viticulteurs du comté de Sonoma se préoccupèrent de l'existence du mal, mais ne firent aucune tentative pour le combattre. Depuis 1875, il a progressé, mais lentement : le professeur E.-W. Hilgard, de l'Université de Berkeley, a constaté dans Sonoma que pendant ces quatre dernières années le phylloxera, partant d'un centre très-vivace, n'avait gagné que 4,000 mètres dans la direction des vents dominant en été. Introduit dans le comté de Fresno sur des plans venus de Bordeaux, il a pu être localisé et anéanti.

En Californie, les indices révélateurs de la présence du phylloxera sont les mêmes qu'en France; les lésions apparentes sur les racines présentent des caractères identiques à ceux que l'on observe ici.

La lenteur de l'invasion phylloxérique en Californie semble provenir de trois causes principales, qui seraient :

1° *La nature du phylloxera en Californie et les évolutions qui lui sont propres.* — L'existence de l'insecte ailé n'est pas admise en Californie. La lenteur de sa marche, le peu d'étendue des taches phylloxériques, leur rapprochement dans toutes les vignes envahies, la facilité avec laquelle on peut localiser et détruire le mal tendent à confirmer cette opinion. Si les ailés existent, leur nature doit peu se prêter à de grands déplacements, soit que la faiblesse de leur vol ne leur permette pas de s'élever assez pour être emportés au loin par le vent, soit que la durée de leur existence, leur mode de reproduction, une fécondité peu développée ou quelque autre cause inconnue vienne ralentir leur propagation.

2° *La qualité du sol.* — Partout où le sol est riche et profond, dans le comté de Sonoma, la résistance est complète, se prolonge ou semble beaucoup plus marquée que dans les endroits où il est pauvre, peu profond, où il manque de potasse. Les vignobles du comté de Napa, établis dans des terres formées par la décomposition de roches basaltiques, ne présentent aucun indice qui puisse déceler la présence du phylloxera.

3° *L'existence d'un parasite.* — Ce parasite, de la famille des acariens, a été reconnu par M. Meignen comme étant le *Tyroglyphus longior*, décrit par MM. Fumouze et Ch. Robin. La variabilité des formes des tyroglyphes est un caractère distinctif que l'on observe d'une espèce à une autre, d'un individu à un autre; leur habitat et leurs mœurs sont aussi très-variés, surtout ceux du *Tyroglyphus longior*. Nous avons constaté sa présence *dans le voisinage immédiat du phylloxera et sur le phylloxera lui-même*. Nous en avons compté jusqu'à huit sur un tronçon de racine de $0^m.08$ de longueur sur $0^m.01$ de diamètre. Le grand nombre

de ces acariens par rapport à celui des phylloxeras en présence desquels nous les avons trouvés et la lenteur de l'invasion phylloxérique dans Sonoma sont autant de raisons qui conduisent à croire que, si le *Tyroglyphus longior* se nourrit de débris animaux, il s'attaque aussi au puceron du phylloxera lorsque son aliment favori lui fait défaut. Nous invoquerons à l'appui de cette opinion ce fait que le *Tyroglyphus longior*, qui supporte une privation complète de nourriture pendant un temps assez long (un mois environ), n'a pas pu vivre plus d'un ou deux jours sur de la farine en décomposition.

En présence des observations faites par nos devanciers et par nous, nous considérons le *Tyroglyphus longior* comme vivant de débris animaux ou d'animaux vivants et comme un parasite du phylloxera, d'une possession précieuse pour les vignobles où l'on pourrait le propager.

— Sur un procédé d'observation astronomique à l'usage des voyageurs, les dispensant de la mesure des angles pour la détermination de la longitude. Mémoire de M. Ch. Rouget.

— Sur la transformation par directions réciproques. Note de M. Laguerre, présentée par M. Bonnet.

— Sur la grandeur et les variations des images de Purkinje. Note de M. C. Croullebois.

— Thermo-régulateur pour les hautes températures. Note de M. D'Arsonval.

— De la recherche des composés gazeux et de l'étude de quelques-unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscope. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Chappuis. — « Nous avons constaté que les gaz qui sortent de l'appareil à effluves de M. Berthelot peuvent être utilement étudiés par le spectroscope. En effet, cet examen optique est d'une sensibilité assez grande pour déceler des traces d'ozone quand on opère avec une colonne gazeuse suffisamment longue; on sait, d'autre part, qu'une colonne très-courte d'acide hypoazotique suffit pour permettre d'observer le spectre d'absorption de ce corps.

Nous avons repris par cette méthode l'étude de la destruction de l'ozone par la chaleur et l'étude des produits obtenus par l'électrisation d'un mélange d'azote et d'oxygène. Voici les principaux résultats que nous avons obtenus:

I. Les bandes d'absorption de l'ozone pur et sec, préparé avec de l'oxygène exempt d'azote, disparaissent lentement à la température ordinaire, rapidement au rouge, soit qu'on l'observe en vase clos, soit qu'on emploie un courant gazeux; le spectre finit par devenir continu, sans qu'aucune raie noire nouvelle l'ait traversé à un moment quelconque.

Le même phénomène s'observe si l'on détruit par la chaleur un mélange d'ozone et d'azote, à cette seule condition que l'azote n'ait pas traversé l'appareil à effluves.

Le spectroscope permet donc de suivre la transformation isomérique de l'ozone en oxygène et d'affirmer que sa destruction ne donne pas d'acide hypoazotique, seul composé de l'azote stable à la température du rouge sombre.

II. Les chimistes admettent que, en évitant l'emploi des fortes tensions électriques, les appareils à effluves permettent de préparer l'ozone en présence de l'azote sans qu'on ait à craindre la formation d'acide hypoazotique.

Le spectroscope nous a permis d'observer que l'électrisation d'un mélange bien sec contenant au moins 1/7 d'azote détermine toujours, à la température ordinaire, la formation d'un corps non encore signalé, caractérisé par un très-remarquable spectre d'absorption.

Le spectre observé en interposant une colonne de 2 mètres remplie du mélange gazeux obtenu dans ces conditions possède toutes les larges bandes d'absorption décrites par l'un de nous comme caractéristiques de l'ozone, et, de plus, des raies fines et très-noires dans le rouge, l'orangé et le vert.

L'azote électrisé, les acides azoteux, hypoazotique et azotique anhydres ne présentent pas ce spectre.

III. Si l'on fait barboter les gaz qui donnent ces deux spectres dans l'eau, cette eau devient acide et le gaz ne présente plus que le spectre de l'ozone.

L'introduction dans l'appareil à effluves d'un mélange gazeux incomplètement desséché détermine aussi rapidement la disparition du spectre superposé à celui de l'ozone.

Le spectre qui a disparu appartient donc à un composé anhydre, acide ou susceptible d'engendrer un acide.

IV. Le même mélange gazeux se décompose rapidement au rouge, en donnant de l'acide hypoazotique. Le spectroscope permet de suivre le phénomène : les bandes de l'ozone et les bandes nouvelles sont graduellement remplacées par les bandes qui caractérisent l'acide hypoazotique et qui persistent seules.

La décomposition est lente à la température ordinaire ; suivie au spectroscope, elle présente une particularité très-importante. On constate une période de vingt-quatre à quarante-huit heures pendant laquelle les bandes du corps nouveau ont totalement disparu sans qu'il y ait trace d'acide hipoazotique ; puis l'acide hypoazotique apparaît lentement et la décomposition paraît terminée au bout de quelques jours. De ces faits on peut conclure que le corps formé se décompose d'abord en oxygène et acide azotique anhydre, qui, à son tour, se décompose en acide hypoazotique et oxygène.

Le corps qui donne le nouveau spectre que nous avons observé est donc susceptible de se décomposer spontanément ou sous l'influence de la chaleur en donnant de l'acide hypoazotique.

Ces expériences, terminées, furent communiquées à M. Berthelot, qui voulut bien alors nous donner connaissance d'une observation qu'il n'avait pas cru devoir publier : l'acide hypoazotique soumis à l'action de l'effluve en présence de l'oxygène était devenu incolore. Nous avons repris cette remarquable expérience et constaté qu'un mélange convenable d'acide hypoazotique et d'oxygène sort, en effet, incolore de l'appareil à effluves, et que, de plus, il présente les bandes du corps nouveau sans qu'on puisse retrouver celles de l'acide hypoazotique.

V. C'est donc l'étude spectroscopique des mélanges d'oxygène et d'azote modifiés par l'acte de l'électrisation qui nous a permis de constater l'existence de ce corps, de fixer les conditions de sa formation et d'étudier quelques-unes de ses propriétés sans que nous ayons eu besoin pour cela de l'isoler.

Ces expériences s'interprètent facilement, si l'on admet la formation d'un *acide pernitrique*, obtenu dans des conditions analogues à celles qui ont permis à M. Berthelot de découvrir l'*acide persulfurique*.

Les faits que nous nous proposons d'exposer dans une prochaine Note à l'Académie sur la nitrification et qui sont des conséquences de la production et de la décomposition de ce corps nouveau, nous ont décidés à en signaler l'existence avant d'avoir pu vaincre toutes les difficultés que présente son étude complète. »

— Observations sur l'acide perazotique, par M. Berthelot. — A la suite de la communication de MM. Hautefeuille et Chappuis, M. Berthelot fait ressortir l'intérêt qui s'attache à la découverte des caractères spectroscopiques de l'acide perazotique.

Dans le cours de mes recherches sur les effets chimiques de l'effluve et sur l'acide persulfurique, ajoute-t-il, j'avais cherché à obtenir également l'acide perazotique, et j'avais observé qu'un mélange d'oxygène et de gaz hypoazotique se décolore sous l'influence de l'effluve ; mais le mélange, après un certain nombre d'heures de conservation, reprend peu à peu la teinte orangée de l'acide hypoazotique. Ces signes indiquaient l'existence d'un composé nouveau, formé d'azote et d'oxygène, plus oxygéné que l'acide hypoazotique, distinct, d'ailleurs, de l'acide azotique anhydre, parce que ce dernier se conserve bien plus longtemps sans altération, et surtout parce que l'acide azotique anhydre, volatil vers 45 degrés seulement, se condense aisément en cristaux dans un mélange réfrigérant : propriété que je n'ai pas retrouvée, dans les mêmes conditions, en opérant sur le nouveau composé. Désirant rechercher quelque caractère plus précis, je n'ai pas publié mes observations. Or, c'est un caractère de cet ordre qui résulte des études spectrosco-

piques de MM. Hautefeuille et Chappuis. En effet, mon savant confrère et ami, M. H. Sainte-Claire Deville, à qui j'avais communiqué mes observations, il y a quelque temps, ainsi qu'il vient de le rappeler devant l'Académie, nous apprend qu'il a prié ces jeunes et habiles savants de répéter mon expérience : ce qu'ils ont fait avec succès ; ils ont vérifié, en outre, dans le mélange décoloré l'existence des raies caractéristiques découvertes par eux. Je ne puis que témoigner ici combien je serai heureux de les voir poursuivre cette étude, dans laquelle ils obtiennent des résultats si remarquables. »

— Sur les bromures et iodures de phosphore. Note de M. J. Ogier, présentée par M. Berthelot.

— Arrêt rapide des contractions rhythmiques des ventricules cardiaques sous l'influence de l'occlusion des artères coronaires. Note de MM. G. Sée, Bochefontaine et Roussy, présentée par M. Vulpian.

— Sur l'application de l'examen anatomique du sang au diagnostic des maladies. Note de M. G. Hayem, présentée par M. Vulpian.

— Sur la quantité de lumière nécessaire pour percevoir la couleur d'objets de différentes surfaces. Note de M. Aug. Charpentier, présentée par M. A. Vulpian.

— De l'influence exercée par le milieu sur la forme, la structure et le mode de reproduction de l'*Isoetes lacustris*. Note de M. E. Mer, présentée par M. P. Duchartre.

— Sur la conservation des grains par l'ensilage. Note de M. A. Muntz. — « La conservation des grains par l'ensilage est une pratique qui remonte à la plus haute antiquité ; les peuples primitifs y avaient recours pour faire, pendant les années d'abondance, des réserves pour les années de disette. Les procédés employés étaient très-élémentaires : des cavités creusées dans le sol, ou des réservoirs en maçonnerie ou en poterie, eux-mêmes enfouis dans le sol, atteignaient le but qu'on se proposait. Cette pratique a cependant été limitée aux contrées chaudes, où les récoltes peuvent se faire dans des conditions de sécheresse très-favorables, où le sol et l'air sont eux-mêmes à un degré de siccité très-grand. Dans ces conditions, la conservation est satisfaisante, et l'on retrouve, encore de nos jours, des silos des Arabes, remontant à des siècles, et où le grain est parfaitement conservé. Dans les pays froids ou tempérés, le problème est plus difficile à résoudre ; les grains récoltés ne présentent pas toujours un degré de sécheresse favorable à la conservation ; le sol et l'atmosphère sont fréquemment humides, et les procédés si simples, qui réussissent sous des climats plus favorisés, ne donnent plus que des résultats médiocres.

La conservation des grains qui servent à l'alimentation de l'homme et des animaux domestiques répond, à l'heure qu'il est, à un besoin impérieux ; on a cherché à réaliser, sous nos climats, une méthode de conservation qui permît d'emmagasiner, pendant un temps d'une certaine durée, des quantités considérables de denrées alimentaires. Des efforts très-grands ont été faits dans cette direction, et le nom de Doyère doit être cité parmi ceux qui ont fait avancer le plus cette question. Doyère a préconisé la construction des silos à parois métalliques, enfouis dans le sol, et présentant ainsi les températures peu élevées et constantes des caves. Des difficultés de manutention ont fait renoncer presque complétement à ce système d'ensilage. Aujourd'hui, les grandes industries qui emploient des graines alimentaires ont adopté un système qui consiste dans l'emploi de grands réservoirs en tôle, placés dans des bâtiments spéciaux ; ils se chargent par la partie supérieure et se vident par la partie inférieure.

Nous ne parlerons pas ici des réservoirs avec circulation d'air, ni de ceux dans lesquels on opère un transvasement fréquent des grains ; ils ne constituent, en somme, que des greniers plus commodes, et l'action de l'air s'y manifeste comme dans l'emmasinage en tas. Nous nous occuperons plus spécialement de l'ensilage proprement dit, c'est-à-dire de la conservation dans des réservoirs fermés, à l'abri des agents atmosphériques.

Nous avons étudié, depuis près de trois ans, les phénomènes qui se produisent dans les masses de grains contenues dans les vastes silos de la Compagnie des Omnibus. Nous avons étudié comparativement, dans le laboratoire, l'influence qu'exercent, sur la con-

servation, les conditions diverses dans lesquelles le grain se trouve placé; c'est de ces dernières observations que nous rendons compte aujourd'hui.

On sait que les grains placés à l'air absorbent l'oxygène et dégagent de l'acide carbonique, et que, soustraits à l'action de l'air, ils dégagent de l'acide carbonique sous l'influence de la fermentation intracellulaire. mis en lumière par M. Pasteur. Dans l'un ou l'autre cas, la proportion d'acide carbonique formé peut servir de mesure à toutes les causes d'altération ou de déperdition. En effet, la déperdition normale en substances carbonées, la germination, l'envahissement par les organismes inférieurs (moisissures, etc.), sont autant de phénomènes qui se traduisent par une production d'acide carbonique.

Influence comparée de l'air libre et de l'air confiné. — Des lots de mêmes graines ont été placés, à des températures identiques, dans de l'air renouvelé et en vases clos; on a trouvé, en moyenne, qu'à l'air libre il se forme environ dix fois plus d'acide carbonique qu'en vase clos. La rapidité du renouvellement de l'air exerce une action. Dans les greniers très-aérés sa déperdition se trouve donc exagérée.

Fixation de l'oxygène sur la graine. — Le volume d'acide carbonique formé au contact de l'air est toujours inférieur au volume d'oxygène absorbé; il y a donc une combustion secondaire et incomplète, analogue à celle qui se produit pendant la germination des graines oléagineuses. Cet oxygène est principalement fixé par les matières grasses. En vase clos, l'oxygène est absorbé intégralement au bout d'un temps assez court.

Influence de l'humidité de la graine. — Les graines contiennent normalement des quantités d'eau qui varient entre 11 et 19 pour 100; les graines très-sèches ne produisent que de faibles quantités d'acide carbonique. Cette circonstance, cependant, peut devenir nuisible à leur conservation, puisque, n'ayant plus autour d'elles une atmosphère asphyxiante, elles pourraient être ravagées par les insectes. Mais la proportion d'acide carbonique augmente rapidement avec le degré hygrométrique, et, au delà de 13 à 14 pour 100 d'humidité, la production de ce gaz suit une progression énorme.

Influence de la température. — Les proportions d'acide carbonique formé croissent très-rapidement avec la température, jusque vers 50 degrés, limite habituelle des phénomènes de la vie. A ce moment, il y a un arrêt; mais, en continuant à élever la température, la combustion s'accentue de nouveau et avec une grande énergie. Il y a donc deux phénomènes de combustion distincts : l'un, d'ordre physiologique, qui correspond à une véritable respiration; l'autre, d'ordre purement chimique.

Influence des anesthésiques. — Les anesthésiques qu'on a quelquefois employés dans la pratique de l'ensilage, tels que le sulfure de carbone, par exemple, diminuent, sans l'arrêter, la formation d'acide carbonique; là encore, la combustion d'ordre chimique continue à se manifester.

En appliquant nos déterminations numériques aux phénomènes qui se produisent dans la pratique, on arrive à expliquer les avantages que présente l'ensilage fait dans de bonnes conditions, en même temps que les insuccès trop fréquents que l'on constate dans l'application. »

— Sur un moyen simple de ramener à la vie les nouveau-nés en état de mort apparente. Note de M. Goyard, présentée par M. Larrey. — « Dans une Note publiée en 1872, dans les *Comptes-rendus*, M. Gustave Le Bon indiquait, comme moyen certain de ramener à la vie les jeunes animaux asphyxiés, de les plonger dans un bain d'eau chauffée graduellement de 38 à 48 degrés. L'emploi de ce procédé n'avait pas attiré suffisamment l'attention des praticiens. J'ai eu l'occasion d'en faire récemment usage avec un plein succès.

Il s'agissait d'une femme primipare, atteinte d'éclampsie. L'accouchement nécessita l'emploi du forceps. Lorsque l'enfant put être extrait, *les battements du cœur avaient entièrement cessé*. Avec le concours de MM. les docteurs Delarue et Faurie de Boisse, je soumis le nouveau-né, *pendant près de deux heures*, à tous les moyens usités en pareil cas : fric-

tions avec un linge chaud, respiration artificielle, électricité, etc. Aucun signe de vie ne s'étant manifesté et l'enfant étant complétement refroidi, nous le considérions comme un cadavre et allions nous retirer, lorsque le moyen indiqué par M. le docteur Gustave Le Bon me revint à l'esprit. La situation étant désespérée, tout pouvait être essayé. Je fis chauffer de l'eau, que je fis maintenir de 45 à 50 degrés, et j'y plongeai l'enfant jusqu'au cou. A notre extrême étonnement, il ne s'était pas écoulé trente secondes, qu'un premier mouvement inspiratoire, bientôt suivi de plusieurs autres, se manifesta. Au bout de cinq minutes, l'enfant était plein de vie.

Le docteur Gustave Le Bon avait été conduit à expérimenter ce moyen sur des animaux asphyxiés, en considérant que le plus redoutable des accidents consécutifs à l'asphyxie, et celui dont on se préoccupe pourtant le moins, bien qu'il suffise à déterminer la mort même quand l'individu revient momentanément à la vie, est le refroidissement du sang. Je suis plutôt tenté d'attribuer l'action si prodigieusement rapide d'une température élevée à l'excitation des nerfs périphériques de la peau, d'où résulte une influence sur le bulbe et une action réflexe consécutive.

Quoi qu'il en soit, j'ai cru rendre service aux médecins en appelant leur attention sur cette méthode. Les cas de dystocie, où l'enfant vient au monde en état de mort apparente et ne peut être ramené à la vie par les méthodes actuelles, sont malheureusement fort nombreux : l'occasion de l'appliquer sera par conséquent très-fréquente. »

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Paris, le 23 août 1880.

Note

Délibérée par le Conseil central des mines et approuvée par le Ministre des travaux publics, sur les précautions relatives à l'emmagasinement et à l'emploi de la dynamite.

1° EMMAGASINEMENT

« Le dépôt où est emmagasinée la dynamite doit être construit de manière que les cartouches soient, autant que possible, à l'abri de la gelée en même temps que de l'humidité.

Les cartouches ne doivent être remises aux ouvriers que dans un état parfaitement normal et n'ayant, autant qu'il se pourra, que moins de dix-huit mois d'emballage. Il est particulièrement interdit de délivrer de la dynamite gelée. La remise de la dynamite ne devra, d'ailleurs, être faite que par petites quantités, au fur et à mesure des besoins.

Dans les travaux à ciel ouvert, il conviendra que les cartouches soient enveloppées de substances non conductrices, afin de ne pas être exposées à geler en attendant leur emploi.

2° EMPLOI

Les cartouches seront tenues, par les ouvriers auxquels elles auront été délivrées, à l'abri de la gelée, de l'humidité et de tout danger de feu par le voisinage de lampes, etc. Elles seront séparées de tout approvisionnement d'amorces, lesquelles devront être placées à un intervalle de 5 mètres au moins.

Lorsqu'elles seront en certaine quantité, elles devront être conservées dans des boîtes en bois, munies d'un couvercle maintenu fermé par son propre poids, et fixées, autant que possible, contre les cadres de boisage des galeries dans les ouvrages souterrains ; elles devront être tenues tout au moins à l'abri des chocs directs de l'air dans tous les cas, à l'abri des éboulements et particulièrement de ceux qui pourraient résulter de l'explosion des coups de mines.

Il doit être formellement interdit :

1° D'employer des cartouches gelées ou incomplètement dégelées;

2° De chercher à ramollir des cartouches durcies par le froid en les exposant directement au feu, en les plaçant devant des cheminées, sur des poêles, sur des cendres chaudes, etc., en les mettant dans l'eau, à cause de la détérioration dangereuse qui peut en résulter pour la matière qui les compose.

Les cartouches suspectes doivent être remises aux surveillants, qui feront procéder aux opérations de dégel au bain-marie, dans des vases spéciaux;

3° De chercher à briser ou à couper des cartouches ainsi gelées totalement ou partiellement;

4° D'amorcer plus de cartouches qu'on ne doit en utiliser immédiatement et de conserver des cartouches amorcées.

(Toute cartouche amorcée et non utilisée doit être séparée de son amorce et mise en lieu sûr. Si une cartouche amorcée est gelée, elle ne devra être désamorcée qu'après avoir été dégelée avec les précautions voulues);

5° D'employer des bourroirs en fer ou en métal pour le chargement des coups de mines et de procéder par chocs au bourrage;

6° D'introduire dans la charge d'autre cartouche amorcée que la cartouche amorce proprement dite, laquelle doit être placée au-dessus de cette charge avec un soin particulier;

7° De revenir sur une mine ratée, qu'elle soit isolée ou fasse partie d'une série de coups, sans avoir laissé écouler un délai d'une heure au moins et, dans tous les cas, de chercher à débourrer un coup raté pour en retirer les cartouches.

Les trous faits en remplacement des coups ratés doivent être placés à une distance des premiers, telle qu'il existe au moins 20 centimètres d'intervalle dans tous les sens entre l'ancienne charge et la nouvelle, cette distance devant être augmentée s'il y avait lieu de craindre que la nitro-glycérine ne se fût répandue dans la roche, à travers des fissures.

On devra se défier de l'emploi de la poudre dans les trous de mines pour faire détoner la dynamite, dont l'explosion peut ainsi n'être pas déterminée d'une manière franche et complète.

En cas de tirage à l'électricité, la manivelle des machines électriques-statiques sera toujours entre les mains du chef de poste préposé au tirage, qui ne la mettra en place qu'au moment d'allumer les coups.

Les dépôts d'explosifs seront séparés des locaux où sont placés les générateurs d'électricité. »

Par ordre du Ministre des travaux publics, il est recommandé aux exploitants de mines et de carrières :

1° D'inviter leurs ouvriers à prendre les précautions nécessaires, au moyen d'*ordres de service* qui seraient affichés constamment à l'intérieur des exploitations;

2° Pour les mines souterraines, de faire donner à leurs *ordres de service* une sanction pénale, en les soumettant à l'approbation préfectorale. (Circulaire ministérielle du 9 août 1880.)

Nouvelles substances explosives.

On a fait récemment, dans les houillères de Polnich-Ostran, près du chemin de fer Ferdinand, en Autriche, de nombreuses expériences avec quelques nouvelles matières explosives, afin de s'assurer si ces matières pouvaient remplacer avantageusement la dynamite. Les résultats ont montré que ces nouveaux produits remplissaient mieux le but proposé que la dynamite.

Leur composition est comme il suit :

1° *Peralite.* Poudre à gros grains, fabriquée par Prochska et Lisch, à Buda-Pest, con-

tiendrait 64 pour 100 de nitrate de potassium, 30 pour 100 de charbon, et 6 pour 100 de sulfure d'antimoine.

2° *Janite.* Fabriquée par H. Jahn, à Peggan, contient 65 à 75 pour 100 de nitrate de potassium, 10 pour 100 de soufre, 10 à 50 pour 100 de lignite, 3 à 8 pour 100 de picrate de soude et 2 pour 100 de chlorate de potassium. Elle est moins inflammable et moins violente dans son action que la peralite, fait sauter de plus grandes quantités de charbon et en plus gros morceaux.

3° *Carbazotine.* Inventée par MM. Cahuc et Soulage, et fabriquée à Dombran, en Moravie, comprend environ 610 pour 1000 de nitrate de potassium, 8 pour 1000 de sulfate de fer, 247 pour 1000 de suie, noir de fumée et substances organiques, et 135 pour 1000 de soufre. Elle n'est pas sous forme de grains, ne pèse que moitié de la poudre, est très-hygrométrique, mais est facile à sécher par la chaleur d'une étuve. Elle a une action lente et s'enflamme difficilement; son action est donc parfaitement sans danger et se recommande dans les cas où il faut prendre des précautions.

Le prix de chacune de ces substances est d'environ 13$^{\text{dollars}}$.60 par 112 livres.

4° *Dynamite-charbon, n° 3.* — Le produit est fabriqué par MM. Mahler et Eschenbacher, à Vienne; il est analogue aux dynamites à bon marché de Noble, et consiste en un mélange de nitro-glycérine et de poudre à canon de qualité inférieure qui remplace ici la silice poreuse.

Les expériences ont été faites dans une couche de houille qui avait une épaisseur d'environ 3 mètres. Les surfaces d'attaque étaient d'environ 64^{c}.50 et séparées par une distance de 3 mètres. La table suivante donne les résultats obtenus et indique sous les titres *gros*, *moyen*, et *petit*, les différentes grosseurs de houille qui ont été produites.

SUBSTANCES EXPLOSIVES	GROS	MOYEN	PETIT
Dynamite-charbon	21.4 pour 100.	35.6 pour 100.	43 pour 100.
Carbazotine	26.3 —	37.7 —	36 —
Peralite	19.9 —	37.7 —	44.4 —
Janite	22.9 —	38.5 —	38.6 —

Le prix des diverses substances explosives et le prix marchand de la qualité de la houille obtenue par l'emploi de ces substances pour le sautage sont indiqués par le tableau suivant :

SUBSTANCES EXPLOSIVES	PRIX PAR TONNE — DE LA SUBSTANCE EXPLOSIVE EMPLOYÉE PAR TONNE	PRIX PAR TONNE — DE LA HOUILLE
Carbazotine	0$^{\text{dollar}}$.043	2$^{\text{dollars}}$.66
Janite	0 059	2 64
Dynamite charbon	0 042	2 60
Peralite	0 015	2 56

Le chiffre des économies, par an, produit par l'emploi de ces substances explosives dans les mines de houille de Polnich-Ostran, a été largement, suivant le rapport, de 10,000 dollars. (*Scientific American.*)

Méthode pour déterminer les acides gras contenus dans les huiles.

M. Carpentin prend un petit flacon à fond plat ou une fiole de pharmacie contenant 250 centimètres cubes. Il mesure, dans cette fiole, 50 centimètres cubes de l'échantillon d'huile, et 100 centimètres cubes d'alcool à 90 degrés pour 100, auxquels il ajoute 3 ou 4 gouttes de teinture de curcuma; la fiole est ensuite bouchée et violemment agitée. On la place alors sous une burette de Mohr, contenant une solution de 40 grammes d'hydrate de soude pur par litre d'eau. Comme 40 grammes de soude saturent 282 d'acide oléique, 1 centimètre cube du liquide, contenant $0^{gr}.04$ de soude, correspond à $0^{gr}.282$ d'acide oléique. Si l'on a à déterminer un autre acide gras, ce nombre est conséquemment modifié. On verse avec soin le liquide alcalin dans la fiole, que l'on secoue. On la bouche lorsque apparaît une coloration rouge, et on la remue très-longtemps, jusqu'à ce que la couleur jaune se montre de nouveau, l'alcool ayant extrait de l'huile une nouvelle quantité d'acide. On continue ces opérations jusqu'au moment où la couleur rouge devient permanente. Le nombre de centimètres cubes et la fraction de centimètre cube consommés sont alors multipliés par $0^{gr}.282$, afin de trouver la quantité d'acide oléique qui se trouve dans l'échantillon examiné. (*Journal Science.*)

Nouvelle invention pour assurer l'intégrité des chèques.

Quiconque fait un payement au moyen d'un chèque s'inquiète naturellement que ce titre ne soit pas altéré avant d'être présenté à ses banquiers. Pour arriver à ce résultat, on a imaginé un grand nombre de procédés ingénieux et compliqués, tous impuissants contre l'habileté des fraudeurs. Il y a des chèques où la partie destinée à l'écriture est tintée de violet d'aniline, tandis que le dos porte un dessin en outremer, et que le papier est lui-même imprégné de bleu de Prusse. On pourrait croire que l'application d'un acide à un pareil chèque, dans le but d'enlever l'écriture, ne manquera pas de décomposer l'outremer, et que celle d'un alcali détruira le bleu de Prusse et altérera la teinte du fond. Il n'en est rien, l'expérience a démontré qu'on pouvait enlever entièrement l'écriture de ce chèque, sans changer aucunement les tons du blanc, du bleu et du violet. M. A.-A. Nesbit a fait une invention simple et heureuse qui obvie à tous ces inconvénients et assure l'intégrité du chèque. Il fait d'abord remarquer que, pour enlever l'encre de l'écriture, il faut employer des solutions qui soient ou légèrement acides, ou alcalines. Il propose, en conséquence, de colorer les chèques avec une teinture qui soit affectée à la fois par les acides et par les alcalis, mais qui prenne une certaine couleur dans les acides et une autre dans les alcalis. Il imprime ensuite le titre partie avec encre acide et partie avec encre alcaline, de sorte que les caractères, dessins, lignes, etc., ne deviennent apparents qu'en vertu de leur alcalinité ou de leur acidité respectives. Si un fraudeur mouille un tel titre avec un acide dilué dans le but d'enlever une partie de l'écriture, la couleur prend la teinte acide et les mots *lignes*, *dessins*, etc., disparaissent; si le chèque est mis dans une solution alcaline, l'inscription disparaît aussitôt et ne peut être rétablie par l'application subséquente d'un acide. Trouverait-on même un dissolvant parfaitement neutre, qui pût enlever l'encre d'écriture, qu'il serait encore impossible d'altérer ce chèque, parce qu'on pourrait faire la portion acide de l'inscription ou du dessin un peu plus forte que la portion alcaline, ou *vice versa*, et que, dans ce cas, le titre, lorsqu'on le plongerait dans une solution alcaline, deviendrait totalement barbouillé. Cette invention, comme on le voit, est précieuse pour empêcher un genre de fraude très-dangereux et peut rendre de grands services dans le monde des affaires. (*Chemical News.*)

Propriétés électriques du papier pyroxylé.

Le 29 novembre dernier (1), M. Jamin a fait part à l'Académie des sciences d'une communication fort intéressante qui lui avait été adressée par M. C. Wideman, chimiste.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, janvier, p. 42.

Il s'agit d'un moyen de réaliser bien facilement quelques expériences électriques.

Le papier ordinaire, le papier écolier, par exemple, bien chauffé et séché, acquiert des propriétés électriques dès qu'il est vivement brassé; on le sent crépiter à la main, sous l'influence d'une multitude de petites décharges un peu lumineuses dans l'obscurité.

Ce papier électrisé adhère aux murs. M. Wideman a reconnu que l'on pouvait exagérer considérablement les propriétés électriques du papier quand on lui fait subir un traitement préalable; il suffit de plonger du papier ordinaire non collé et de préférence le papier à filtre suédois ou le papier de soie qui garnit les copies de lettres, dans un mélange à volume égal d'acide nitrique et d'acide sulfurique; on lave à grande eau et on sèche. Ce papier, imparfaitement transformé en pyroxyle, est extrêmement électrique.

Si on le place sur une table en bois, ou mieux, sur une toile cirée, et qu'on le frotte de la main, il attire aussitôt tous les corps légers, barbes de plumes, petits morceaux de papier, pantins de sureau, etc. Dans l'obscurité, au moment où l'on détache ce papier de la toile cirée, toute la surface brille comme du phosphore; en approchant le doigt, on voit jaillir une étincelle électrique.

On peut charger une bouteille de Leyde avec ce papier, constituer un véritable électrophore, faire en un mot les expériences ordinaires sur l'étincelle et la décharge électrique. Ce papier dégage, quand il a été frotté, l'odeur caractéristiqne de l'ozone.

Ce papier conservera très-longtemps ses propriétes curieuses; il suffit, dit M. Wideman, si elles s'affaiblissaient, de le chauffer légèrement pour lui rendre toute son énergie.

On voit par ce qui précède, que pour quelques centimes on peut ainsi posséder une machine électrique pouvant aider à la démonstration de tous les pénomènes électriques.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE DE GEORGES MASSON, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120

La grande industrie chimique; par MM. G. Lunge et J. Naville. — Le troisième volume de ce magnifique ouvrage vient de paraître et le complète. Ce troisième et dernier volume contient : *Sels de soude, — Chlorure de chaux, — Chlorate de potasse, — Devis et statistique. — Notes et additions.* — 1 volume, cartonné, de 462 pages, avec 217 figures dans le texte et 3 planches hors texte. — Prix : 20 francs.

Ce bel et important ouvrage est un des mieux faits qui ait paru depuis longtemps. Il est indispensable à toutes les grandes fabriques de produits chimiques et ne peut manquer d'obtenir le plus grand et légitime succès. Son exécution est parfaite et défie toute concurrence. L'ouvrage complet, 3 volumes, 60 francs.

LIBRAIRIE F. SAVY, 77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

Manuel de l'essayeur, guide pratique pour l'*essai des minerais*, des *produits métallurgiques* et des *combustibles*, par M. Balling, professeur de docimasie et de métallurgie à l'École des mines de Pribram, traduit de l'allemand par le docteur L. Gautier. — Paris, 1881. — 1 volume gr. in-8° de 600 pages avec 172 figures dans le texte. — Prix : 14 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

14575 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

471e Livraison. MARS Année 1881

SOMMAIRE

L'EAU ET L'AIR

SIX leçons professées devant un jeune auditoire.

Par M. le docteur JOHN TYNDALL,

Professeur de physique à l'Institution royale de la Grande-Bretagne.

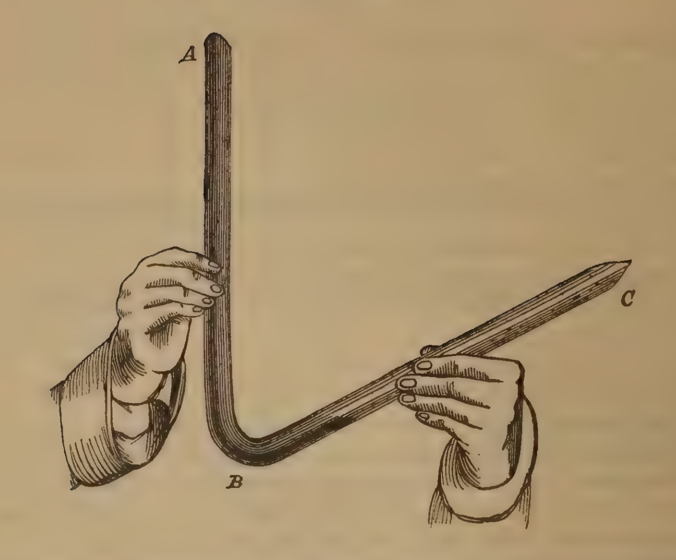
LEÇON II.

Vous devez être portés à croire que l'eau, parce qu'elle est si facilement mobile ou si aisément divisible par la main qui la traverse, doit être, comme l'air, très-compressible et réductible à un plus petit volume. C'est là une grosse erreur. Malgré cette étonnante mobilité dont elle jouit, elle est presque incompressible. C'est en l'an 1620 que l'illustre philosophe Bacon essaya, le premier, de comprimer l'eau. Il avait besoin de savoir si l eau était, comme l'air, capable de compression, et il opéra de la manière suivante :

Il se procura un globe de plomb, tout à fait semblable à celui que voici, et que je dois à l'obligeance de mon ami le professeur Abel, de Woolvich. C'est exactement la forme du récipient qui servit à Bacon pour son expérience. Il remplit cette boule d'eau et la mit sur une enclume. Puis il prit un marteau de forgeron, comme je le fais, et travailla de toutes ses forces à réduire le globe de plomb à un plus petit volume; il le battit encore et toujours, et essaya de comprimer l'eau. Certainement, il la comprima jusqu'à un certain point, mais il reconnut que l'eau, comme il le dit dans son langage expressif, impatientée de subir une plus forte pression, finit par suinter à travers le plomb et couvrir la surface du globe à l'instar d'une rosée. Voilà donc un exemple de l'incompressibilité de l'eau qui ressort de la première expérience de Bacon. Près de cinquante ans après, un membre de cette fameuse Académie de Florence, l'*Accademia del Cimento*, fit une expérience semblable. On se servit d'un globe d'argent au lieu d'un globe de plomb, et, sur le rapport de l'Académie, qui en publia la description, l'expérience prit le nom d'*expérience Florentine*. Mais il a été prouvé par mon excellent ami M. Spedding, et son distingué et éminent collègue, M. Ellis, que l'expérience avait été faite par Bacon, cinquante ans auparavant, et qu'au lieu d'être appelée l'*expérience Florentine*, elle devait s'appeler, en réalité, l'*expérience Baconienne*.

Dans notre dernière leçon, nous avons fait quelques expériences pour montrer la ténacité de l'eau ou force de cohésion de ses particules. Eh bien, cette ténacité s'accroît énormément si l'on chasse l'air de l'eau. Prenez un flacon d'eau, chauffez-le sur une lampe à alcool et vous observerez, après un certain temps, des bulles venant de l'eau et se condensant comme des bulles de vapeur. Ce sont de petites bulles d'air tenues en suspension par l'eau. Si vous débarrassez l'eau de cet air, si vous enlevez l'air logé entre les particules de l'eau, vous en augmentez énormément la cohésion, et elle acquiert, lorsqu'elle est ainsi débarrassée de l'air, de très-nombreuses propriétés particulières. Par exemple, voici une certaine quantité d'eau contenue dans ce tube, et si, portant l'eau à une extrémité du tube, je le retourne ensuite brusquement, vous entendez l'eau résonner comme un solide. (*Dans cette expérience, l'eau était contenue dans un tube en verre, appelé* le marteau d'eau, *duquel l'air avait été expulsé.*)

Voici l'eau qui a été privée de son air par ébullition. L'eau a été mise dans ce tube, dont une extrémité a été étirée jusqu'à ne former presque qu'un point; c'est par cet orifice que doivent s'échapper l'air et la vapeur, et, après un certain temps d'ébullition, il a été hermétiquement fermé. Cette eau, ainsi que je l'ai dit, a une bien plus grande ténacité que l'eau ordinaire, et, pour le démontrer, je prends ce tube en forme de V (A, B, C, FIG. 4)



qui illustre une série d'expériences faites par un savant distingué de Belgique, M. Donny. Il a démontré que l'eau, lorsqu'elle est privée de son air, acquiert une incroyable ténacité. Vous voyez que, lorsque je tourne le tube, l'eau reste au même niveau dans ses deux branches. Si je tiens le tube penché d'un côté, l'eau va dans une branche ; si je le tiens penché de l'autre, l'eau se rend dans l'autre branche. Or, voici un tube semblable dont l'eau a été privée de son air à peu près de même que dans le marteau d'eau que je vous ai montré, et vous entendez l'eau rendre un son métallique lorsque je la mets en contact avec la surface intérieure du tube.

Maintenant, il me faut vous montrer que, si je mets réellement en contact intime cette eau avec la surface intérieure du tube, elle ne refluera pas ; elle s'attachera aux parois, et ses particules tiendront si bien au verre que l'eau ne coulera plus d'une extrémité à l'autre du tube. Quand je renverse une première fois ce tube, vous remarquez qu'il se produit un petit son métallique. Le son n'est pas tout à fait éteint.

L'eau ayant été amenée dans la branche A, B, *du tube, on a tapé légèrement le tube sur la table du professeur, afin de rendre l'adhérence de l'eau plus complète à l'intérieur.*

Maintenant, le son est tout à fait éteint, et j'ai mis l'eau en contact avec les parois du tube qui la contient. Je soulève le tube avec précaution et vous voyez que l'eau ne se tient plus au même niveau dans les deux branches, et qu'elle remplit la branche A, B, entièrement, en laissant l'autre presque vide ; c'est à cause de la ténacité des particules de l'eau qui sont attachées aux parois du tube, l'eau ayant été privée de son air.

Cependant, j'ajouterai quelques mots pour être parfaitement exact. J'ai dit que l'eau se débarrasse de son air en bouillant ; mais, il y a quelques années, Sir William Grove a fait une série d'expériences qui semblent prouver, ou du moins justifier l'opinion qu'il émettait en disant qu'il n'avait jamais vu bouillir de l'eau dans le sens propre du mot. Il avait fait bouillir quelquefois de l'eau non pas seulement pendant des heures, mais pendant plusieurs jours. Lorsque vous débarrassez l'eau de son air, comme le fait M. Donny, vous pouvez chauffer cette eau à une température bien supérieure à la température ordinaire du point d'ébullition, et, de temps en temps, il s'y produit comme un subit soubresaut. Lorsqu'on essaie de la faire bouillir, elle saute presque hors du vase dans lequel elle est contenue, si elle est purgée d'air. Eh bien, Sir William Grove a trouvé que l'eau n'avait pas, en bouillant, cette ébullition régulière, tranquille et continue, mais une série de soubresauts soudains, dus à une formation instantanée de vapeur ; il disait aussi qu'il n'avait jamais pu produire une bulle de vapeur qui se condensât complétement dans l'eau froide ou dans l'huile froide qu'il avait versée sur l'eau. Il y a toujours un peu d'air, et, lors-

qu'il examina cet air, il reconnut que c'était une portion particulière de l'air, — c'est-à-dire de l'azote, — de sorte qu'il ne pouvait jamais former une bulle de vapeur sans cette bulle de gaz. Il vint à conclure que, si l'on purge complétement l'eau de son air, on ne peut jamais la faire bouillir. Elle peut être chauffée jusqu'à ce qu'elle soit décomposée chimiquement au lieu de subir l'ébullition ordinaire. Maintenant, en voilà assez sur la ténacité de l'eau et sur sa non-compressibilité.

J'ai maintenant à vous dire un ou deux mots sur la couleur de l'eau dont je vous ai parlé, en passant, dans notre dernière leçon. Vous vous rappelez qu'à ce sujet j'ai formé un spectre brillant sur l'écran et que j'ai pris cet appareil, — composé de trois cuves, — et que j'ai rempli la cuve la plus mince avec un liquide légèrement coloré qui n'a eu presque aucun effet sur le spectre. Puis, j'ai rempli une autre cuve, et elle a retranché un tiers du spectre; j'ai enfin rempli la cuve la plus épaisse et elle a fait disparaître la totalité du spectre. Vous avez là un exemple de l'effet que produit l'épaisseur de la couche d'eau sur l'amortissement de la lumière. Je vais maintenant vous présenter un problème qui ne figure pas habituellement dans les leçons, mais je crois que vous le comprendrez facilement et il mérite d'être compris. Voici un liquide noir; c'est, en réalité, une certaine quantité d'encre. La lumière tombe du faîte de l'édifice et frappe la surface du liquide. Si je regarde dans son intérieur, j'y vois l'image des becs de gaz qui sont au-dessus de ma tête; cela est dû à ce qu'on appelle *la réflexion de surface*. L'encre reflète la lumière de sa surface, mais seulement une partie de la lumière qui tombe sur elle. La lumière qui donne à un corps sa couleur doit pénétrer dans le corps jusqu'à une certaine profondeur et doit être renvoyée du corps, moins quelques constituants de lumière blanche; mais la lumière qui vient de la surface du corps est seulement blanche. Pourquoi cette encre est-elle noire? Simplement parce qu'il n'y a pas d'émission de lumière du sein du liquide. Il ne vient pas de lumière de l'intérieur. On n'a qu'une réflexion de surface, et, par suite, le liquide est noir.

Et maintenant, raisonnons ensemble. Supposons que vous soyez sur le bord d'un navire et que vous plongiez votre regard dans l'eau, à une profondeur de 2 ou 3,000 brasses, — dans la profonde, profonde mer, parfaitement pure. Cette eau est parfaitement claire. Je suppose que cette eau, exempte de tout limon ou de toute matière en suspension, soit cependant capable de lumière colorante, comme l'eau que je vous ai montrée ici, dans notre dernière leçon. Eh bien, si je prends cette eau, assez pure et assez profonde pour permettre à toute la lumière de plonger dans son sein, jusqu'à ce que le spectre soit éteint en totalité, vous comprenez parfaitement que cette eau ne doive pas différer de notre encre. Vous aurez une réflexion de surface, mais vous ne recevrez aucune lumière de l'intérieur de l'eau. Les couleurs du spectre seront éteintes, et, par suite, vous n'aurez pratiquement qu'un liquide noir, pour si transparente que puisse être l'eau. Maintenant, si l'un de vous vient un jour à traverser l'Atlantique ou même le golfe de Biscaye, il observera que, dans certaines parties profondes de la mer, l'eau présente une belle nuance d'indigo et se montre quelquefois presque aussi noire que de l'encre. Je me souviens de ce que m'écrivit, à ce sujet, mon excellent ami, si regretté, M. Charles Kingsley. Il me disait que rien ne l'avait plus impressionné, en traversant l'Atlantique, que l'étonnante noirceur de la mer. Mais vous voyez que la cause en est à ce que l'eau est excessivement pure et excessivement profonde, si profonde que le rayon lumineux, lorsqu'il y pénètre, est véritablement éteint dans le sein de l'eau, et qu'il n'en revient rien à l'œil. La même chose se rencontre dans quelques-unes des moraines des glaciers de la Suisse, où la glace est excessivement pure et excessivement profonde. Lorsqu'on regarde cette glace à la surface, elle est aussi noire que de la poix. Brisez-en un morceau et regardez à travers, et vous verrez cette glace presque aussi transparente que du cristal. Il en est de même avec l'eau de l'Atlantique, qui paraît aussi noire que de l'encre. Si vous la mettez dans un verre, vous la trouverez aussi transparente que possible.

Maintenant, d'où viennent les diverses couleurs de l'eau de l'Océan? Cette eau est quelquefois d'un vert vif et quelquefois d'un vert jaune. En 1870, lorsque je me rendis à Alger

pour tâcher d'observer une éclipse totale de soleil, je cherchai à résoudre cette question, et, pour cela, je pris cette plaque blanche que voici, qui est chargée d'un poids en plomb, et une longue corde dont vous n'avez sous les yeux qu'une portion. J'avais pour objet de me rendre compte des changements extraordinaires que j'avais observés dans la couleur de la mer, et qui m'avaient frappé déjà, en traversant l'Atlantique, à partir des bancs de Terre-Neuve. On passe, par exemple, d'une eau, qui est indigo foncé, ou presque aussi noire que l'encre, dans une eau d'un vert vif; et, en allant de Gibraltar à Spithead, les variations dans la couleur de l'eau sont vraiment extraordinaires.

Le capitaine Sanderson, qui commandait le bâtiment sur lequel je me trouvais, m'envoya un excellent homme, nommé Thorogood, qui, habitué à jeter la sonde, se tenait d'ordinaire dans un bateau, près de la tête du bâtiment. Je me dirigeai vers la poupe et ce marin se mit en devoir de lancer la plaque. Celle-ci, étant chargée, descendit rapidement, et lorsqu'elle vint à l'arrière, où je me tenais, elle était à une bonne profondeur. Immédiatement après son entrée dans l'eau, la plaque était devenue verte. Ce vert se fonça et se rapprocha du noir; mais je ne la vis jamais véritablement bleue. Elle fut tout au plus d'un vert-bleu et cela à la dernière profondeur. C'était donc là certainement la couleur de l'eau à la profondeur particulière qu'avait atteinte la plaque.

Maintenant, tâchez de me suivre et vous le pourrez facilement. L'eau, à une certaine profondeur, colore la plaque en un vert vif. Supposez que cette plaque ait été brisée en morceaux et que ces morceaux aient été jetés dans l'eau, chacun d'eux enverrait un peu de lumière verte à l'œil, et l'eau semblerait parsemée d'un certain nombre de taches vertes. Or, admettons qu'au lieu d'avoir brisé la plaque en petits morceaux, nous l'ayons réduite en poudre si fine qu'elle puisse rester en suspension dans l'eau. Chaque particule de cette poudre enverrait son petit *quantum* de lumière à l'œil et il en résulterait que l'eau, avec ses particules répandues dans son sein, paraîtrait de l'eau verte. Vous voyez par l'expérience que j'ai faite dans l'eau noir-bleu du golfe de Biscaye que j'ai produit une couleur verte au moyen de la plaque blanche. Puis, j'arrive par le raisonnement à déduire de ce premier fait que, si je réduis la plaque en poudre et dissémine cette poudre dans l'eau, cette eau me paraîtra verte à cause de la lumière réfléchie à l'œil par les petites particules de poudre.

Tout cela explique complétement les couleurs de l'Océan observées entre Gibraltar et Spithead. La mer est tantôt d'un vert jaune terne, tantôt d'un vert émeraude éclatant, quelquefois couleur d'indigo, et quelquefois presque aussi noire que de l'encre. Je pris des échantillons de toutes ces eaux dans des bouteilles que je bouchai avec soin, et j'examinai ici, à Londres, leur condition, en projetant à travers elles un rayon fortement concentré. L'eau la plus noire, celle qui avait été puisée dans les parties les plus profondes du golfe de Biscaye, était la plus pure. Après elle, par ordre de pureté, vinrent les eaux indigo, cobalt, vert vif et vert jaune. La dernière eau était chargée de particules en suspension, tandis que celle du golfe de Biscaye était presque entièrement exempte de ces corps étrangers. Dans l'eau verte, les particules étaient très-fines, mais nombreuses au point d'envoyer à l'œil une lumière verte en apparence continue. Dans l'eau profonde, les particules restent tranquilles au fond; dans l'eau basse, elles sont ramenées et soulevées vers le haut par l'agitation des flots. L'eau basse est, par suite, toujours verte à l'œil. Ainsi, nous rattachons les couleurs de la mer à la matière qui s'y trouve suspendue mécaniquement.

Le tableau suivant montre clairement le rapport qui existe entre la couleur de la mer et la matière qu'elle tient en suspension :

Numéros.	Localités.	Couleur de la mer.	Aspect dans le rayon lumineux.
1	Port de Gibraltar	Verte	Chargée de particules fines.
2	A deux milles de Gibraltar	Vert plus clair.	Chargée de particules très-fines.
3	A la hauteur de la pointe de Cabreta	Vert brillant.	Encore chargée, mais moins.
4	En vue de la pointe de Cabreta	Indigo noir	Beaucoup moins chargée, très-pure
5	En vue de Tarifa	Indécise	Plus chargée que le n° 4.

Numéros.	Localités.	Couleur de la mer.	Aspect dans le rayon lumineux.
6	Au delà de Tarifa	Bleu cobalt	Beaucoup plus pure que le n° 5.
7	A douze milles de Cadix	Vert-jaune	Très-chargée.
8	Au port de Cadix	*Idem.*	Excessivement chargée.
9	A quatorze milles de Cadix	*Idem.*	Chargée, mais moins.
10	*Idem.*	Beau vert	Beaucoup moins chargée.
11	Entre les caps de Saint-Mary et Vincent.	Indigo foncé	Très-peu de matière, très-pure.
12	En vue des Burlings	Vert intense	Chargée de matière fine.
13	Au delà des Burlings	Indigo	Très-peu de matière, pure.
14	En vue du cap Finistère	Indécise	Moins pure.
15	Golfe de Gascogne	Indigo noir	Très-peu de matière, très-pure.
16	*Idem.*	Indigo	Très-fine matière, iridescente.
17	En vue d'Ushant	Vert foncé	Pas mal de matière.
18	En vue de Sainte-Catherine	Vert jaune	Excessivement chargée.
19	Spithead	Verte	*Idem.*

J'ai maintenant à vous montrer l'effet de cette matière en suspension, et je n'ai pour cela rien de mieux à faire que de vous rendre visible celui que produit notre rayon lumineux sur la poussière de cette salle. L'atmosphère contient toujours de la matière en suspension, et même l'eau de pluie et la glace la plus transparente n'en sont pas absolument exemptes.

Pour montrer la pureté de l'eau provenant de la glace fondue, voici un appareil (Fig. 5) que je vais vous décrire. Un entonnoir en verre, traversant, à l'abri de l'air, une plaque de verre, se termine par une boule de verre B, munie d'un robinet d'arrêt. On a mis, depuis quelques jours, un bloc de glace d'une grande pureté dans l'entonnoir, et le tout a été hermétiquement fermé à l'accès de l'air par une cloche en verre. Celle-ci est reliée à une pompe à air au moyen de laquelle on a fait le vide dans l'intérieur de l'appareil. On permet alors à l'air de pénétrer dans l'appareil en passant lentement à travers un tube contenant de la laine de coton. Par ce moyen, l'air introduit est complétement débarrassé de la matière qu'il tenait en suspension. La glace fond et l'eau tombe goutte à goutte de

l'entonnoir dans la boule. Lorsque celle-ci est pleine, on ouvre le robinet et on la vide; l'eau qui tenait en suspension toutes les impuretés qui pouvaient provenir des parois de l'entonnoir et de la boule est rejetée. On renouvelle plusieurs fois ce procédé de lavage, et lorsqu'on arrive au véritable cœur du bloc de glace, on recueille enfin l'eau, qui, examinée au rayon de lumière concentrée, se montre d'un bleu le plus délicat. Cela prouve que cette eau est de la plus grande pureté.

Si nous envoyons un rayon de lumière de notre lampe électrique à travers la salle, nous illuminerons la poussière qui s'y trouve flottante. (*On fait traverser la salle par un rayon électrique partant de la lampe située en* L, *et on dirige son extrémité en pointe vers un foyer* B. (Fig. 6.) Voici notre rayon : la poussière que vous apercevez dans son trajet est presque entièrement de la matière combustible; la poussière de la chambre fait admirablement ressortir le rayon. Mais je vais prendre quelque chose qui me permettra de supprimer la poussière de l'air.

On tient une flamme de gaz incolore au-dessous du rayon au foyer B, *et elle détruit immédiatement sa luminosité et produit un espace d'un noir intense.*

Vous remarquez ces tourbillons noirs qui s'échappent du rayon; vous vous imaginez peut-être qu'ils proviennent de la fumée de la flamme, mais il n'en est rien. Si je lançais de la fumée dans le rayon, cette fumée vous paraîtrait tout à fait blanche. Je vais essayer. Nous allons enflammer une allumette et la faire brûler au-dessous du rayon.

La fumée d'une allumette en ignition est dirigée dans le rayon électrique et paraît comme un nuage blanc.

L'espace noir que vous avez vu ne provenait donc pas de la fumée, c'était de l'air qui avait été privé de sa matière flottante. Cette matière est combustible, et, lorsqu'on la brûle et que l'air qui la contenait monte à travers le rayon, il se forme un espace noir, comme on produirait une épaisse fumée noire, bien que la fumée n'y entre pour rien,

puisque nous avons démontré qu'elle donne lieu à un nuage blanc.

Je vais maintenant vous mettre à même de comparer l'eau de Canturbéry avec l'eau de notre citerne. Je vous ai expliqué dans notre dernier entretien la nature de l'eau de Canturbéry. Nous en avons dans ce flacon, et voici, dans cet autre, de l'eau de notre réservoir. Depuis longtemps, nous n'avons eu que très-peu d'eau de pluie, ce qui fait que notre eau de citerne est en ce moment excessivement bonne. Elle est comparativement claire, car elle se trouve actuellement dans les meilleures conditions. Si vous lisez les rapports publiés dans le *Times* et autres journaux, vous apprendrez que l'eau fournie à Londres est maintenant excellente et dépourvue de particules en suspension. Je ferai passer un rayon de lumière à travers ces flacons pour que vous puissiez juger de la pureté comparative de l'eau. L'eau de Cantorbéry vous paraîtra d'une pureté supérieure. Je vais maintenant allumer une bougie très-réputée, — la bougie Jablockoff. Je place à droite et à gauche de cette bougie deux lentilles, afin de concentrer la lumière dans l'intérieur des flacons.

Les deux flacons sont éclairés, comme il a été dit, et le trajet des rayons lumineux est visible dans les deux flacons.

Si l'eau était absolument pure, vous ne verriez aucune trace de rayon dans les flacons. Le vert que vous y remarquez est dû à la matière en suspension dans l'eau. L'eau de Canturbéry contient une quantité de matière flottante considérable; mais celle de la citerne en contient beaucoup plus, bien qu'elle se trouve dans son meilleur état.

J'ai maintenant à vous parler de l'eau en mouvement, des jets ou veines de l'eau, comme on dit quelquefois; et, pour commencer, j'essaierai de vous faire voir un jet d'eau partant de ce réservoir qui est derrière moi. On a placé plus loin une lampe électrique qui donne un puissant rayon de lumière, et je veux d'abord vous montrer simplement la veine d'eau coulant du vase. On enverra dans cette veine un rayon condensé de lumière; celle-ci pénètrera dans cette veine, n'en pourra plus sortir, sera entraînée en bas avec l'eau, et vous verrez, je l'espère, la veine entière illuminée par le reflet intérieur de cette lumière.

La salle est plongée dans l'obscurité, la veine jaillit; elle est éclairée par le rayon lumineux et d·scend comme un jet de feu liquide (FIG. 7).

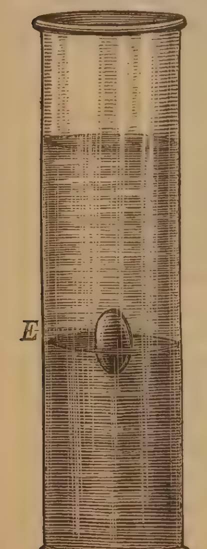
Nous avons ici une veine continue coulant dans cette direction et formant la courbe que les mathématiciens appellent *une parabole*. Le grand philosophe Galilée, dans les expériences qu'il fit à Pise sur la célèbre tour penchée dont vous avez entendu parler, établit ce que nous appelons *les lois de la chute des corps*. Il détermina les lois auxquelles obéissent les corps en tombant, et son illustre élève Torricelli rattacha ces lois de Galilée à l'écoulement d'une veine d'eau du genre de celle que vous avez vue. Vous allez comprendre immédiatement la loi qui régit cette veine. Si je laisse tomber une balle de plomb d'une certaine hauteur sur le sol, elle atteindra ce sol avec une certaine rapidité; si je la fais tomber d'une plus grande hauteur, elle atteindra le sol avec une plus grande rapidité; si, enfin, je la fais tomber du sommet de la maison, elle arrivera au sol avec une rapidité plus grande encore; et c'est pour cela que les corps qui tombent d'une grande hauteur sont plus destructifs que ceux qui tombent d'une hauteur moindre. Or, Torricelli a prouvé que la vitesse de l'eau, sortant de cet orifice, est exactement celle qui serait acquise par un corps tombant du sommet du vase à l'orifice d'écoulement. C'est cette vitesse qui lui permet de décrire cette magnifique courbe parabolique.

J'ai maintenant à considérer d'autres veines qui, différentes de celle que nous venons

de voir, ne sont pas continues. Si vous laissez couler de l'eau d'une ouverture dans un vase en étain, vous observerez que la veine d'eau se divise en deux portions distinctes. On a d'abord une portion qui paraît parfaitement tranquille, — presque aussi tranquille qu'une corde de verre. Mais on voit un peu au-dessous de cette partie le reste de la veine qui est instable, et cependant la veine d'eau paraît être toujours continue, quoique une de ses parties soit stable et l'autre instable. Or, cette continuité de la veine est une illusion, et elle a été le sujet d'un examen de la part de savants très-distingués. Quelle est la cause de ce changement de la stabilité à l'instabilité dans le caractère de la veine? On a disposé ici une expérience qui montre une propriété très-remarquable des corps fluides et fait voir la forme qu'ils prennent s'ils sont laissés libres de la choisir. Il est très-difficile d'arranger cette expérience. On est en train de verser de l'huile dans le liquide contenu dans ce vase. Il faut que le liquide ait exactement le même poids ou la même pesanteur spécifique que l'huile, et, si l'on arrive à ce résultat, vous verrez que l'huile d'olive, lorsqu'elle sera mise dans ce liquide, flottera exactement à la surface, partout où vous la placerez, et que, libre de choisir sa forme, elle prendra celle d'une sphère parfaite. La pluie que vous avez vue tomber aujourd'hui, car il pleuvait lorsque vous êtes venus ici, vous a paru tomber en lignes ou filaments, et si je pouvais éclairer cette averse de pluie dans une nuit obscure avec un seul jet de lumière, vous verriez les gouttes de pluie, à l'état de sphères parfaites, se tenir immobiles dans l'air. La raison pour laquelle elles paraissent être comme des raies dans l'air, c'est que l'impression produite sur la rétine de l'œil par chaque goutte de pluie dure un peu de temps.

Je dois remercier mon excellent ami le professeur Dewar de me procurer le plaisir de vous faire voir expérimentalement ce que j'ai besoin de vous démontrer. Voici un œuf. Cet œuf tomberait au fond, dans l'eau pure; il surnagerait sur l'eau salée ou saumure, si elle était très-concentrée. On a fait ici de la saumure, et elle est exactement du même poids que l'œuf. L'œuf, en ce moment, flotte à la jonction des deux liquides (Fig. 8), mais il flotterait dans toute autre partie de la colonne de saumure où on le placerait.

Le vase de verre a été rempli jusqu'en E *d'un mélange composé de sel et d'eau. De* E *jusqu'en haut, il a été rempli d'eau; l'œuf est figuré flottant à la jonction de ces deux liquides.*



Voici l'huile d'olive qui est disposée de la manière que j'ai décrite. Elle a été versée dans un mélange d'alcool et d'eau, et vous voyez qu'elle a pris la forme globulaire. Si l'huile avait été mise dans de l'alcool seul, elle serait tombée au fond, parce qu'elle est plus lourde que l'alcool. Versée dans l'eau, elle monterait à la surface. De là suit la nécessité de choisir un liquide d'un poids spécifique qui soit un peu entre celui de l'alcool et celui de l'eau, afin que les gouttes d'huile flottent dans une partie quelconque de ce liquide.

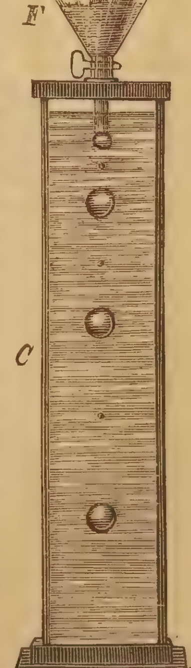
J'ai maintenant à signaler les recherches de ce vieux philosophe aveugle, comme l'appelait habituellement Faraday, de Plateau, de Gand. Il est resté aveugle, je crois, pendant presque un demi-siècle, et il a étudié ces phénomènes physiques et produit les plus beaux résultats de ses investigations en se faisant simplement aider d'un bon préparateur, qu'il dirigeait dans la disposition des expériences qu'il imaginait et dans la description des résultats obtenus. On pourrait employer une série de leçons à décrire les travaux de Plateau. C'est lui qui a conçu cette expérience pour soustraire l'huile à ce qu'il appelait *la poussée de la pesanteur.* On peut observer un exemple très-remarquable de la tendance qu'ont les gouttes d'eau à prendre cette forme globulaire dans les tourbillons rapides qui se trouvent à deux ou trois milles des chutes du Niagara. Vous avez là un courant qui arrose la moitié d'un continent. Ces Rapides sont à 100 mètres environ de distance les uns des autres, et, à la partie du fleuve où ils se trouvent, se dressent de chaque côté de grandes masses de roches. L'eau vient frapper sur ces rochers et forme des vagues, et quelquefois deux vagues se réunissent dans le centre de la rivière. Une vague arrive sur l'autre, et le con-

tact est parfois si violent que la crête des vagues est lancée dans l'air et donne lieu à ces magnifiques globules d'eau.

On projette sur l'écran une vue photographique des Rapides.

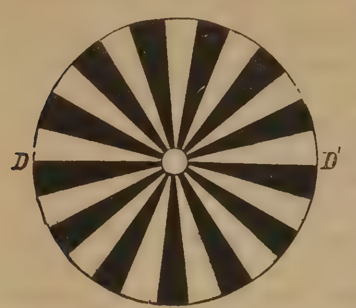
Il est, vous le comprenez, difficile de saisir au vrai moment l'image du phénomène; mais on peut avoir une idée de la façon dont se rencontrent les vagues. Cette rosée est due au choc des deux vagues qui additionnent leur force et lancent leur crête dans l'atmosphère. C'est simplement un bouquet formé de sphères d'eau les plus magnifiques.

Comme nous devons assurer notre terrain à mesure que nous avançons, nous passerons de ce sujet à la considération d'une veine d'eau qui tombe d'un orifice au fond d'un vase. Comme je l'ai dit, cette veine se compose de deux parties distinctes : l'une est stable et l'autre instable; mais la veine paraît continue dans toute son étendue. On peut, au moyen d'un artifice imaginé par ce savant homme que je citais dans notre dernière leçon, — Félix Savart, — éclairer un jet d'eau de façon à révéler les gouttes en lesquelles il se décompose. La portion instable de la veine, quoique continue, en apparence, est le lieu où la veine se divise en globules distincts ou sphères d'eau. Savart a fait des observations très-originales sur ce sujet et a découvert que cette portion instable de la veine se composait de deux sortes différentes de gouttes, — grandes gouttes et petites gouttes. Entre deux grandes gouttes, il trouva une ou plusieurs gouttes excessivement petites. Il me faut maintenant rattacher ce phénomène, qui a été signalé par Savart, à l'explication qu'en a donnée le vieux philosophe Plateau. Voici un petit support en fil de fer; on peut facilement y faire tenir une certaine quantité d'huile et faire prendre à celle-ci une forme sphérique dans ce mélange d'alcool et d'eau. Voici un fil de fer en forme de bague. Nous allons porter le fil circulaire sur la sphère d'huile et entraîner cette sphère de manière à lui faire former un cylindre. On peut étirer le cylindre jusqu'à un certain point; mais infailliblement, à une certaine limite, il se coupe en deux et forme deux globes. Si l'on opère convenablement, on peut aller jusqu'à ce que l'on ait rendu la longueur du cylindre égale à un peu plus que trois fois son diamètre. Au delà, on ne peut plus continuer. Alors le cylindre se divise en deux, comme je l'ai dit, et forme des globules. Ce point est la limite de stabilité d'un cylindre liquide. Or, quand un jet d'eau tombe d'un orifice dans le fond d'un vase, vous avez là un cylindre liquide, et ce cylindre se résout à un certain point en gouttelettes. Il se divise, et la séparation commence très-près de l'orifice d'où sort le liquide. Mais il faut à ce liquide un certain temps pour former des gouttelettes, et, dans l'intervalle, la veine est transportée, par dessus, à une certaine distance de l'orifice d'où l'eau jaillit. Imaginons ce cylindre liquide opérant sa division. L'espace compris entre les deux gouttelettes devient de plus en plus mince. Une gouttelette se sépare d'une autre, en laissant entre elles un petit cylindre étroit. Ce petit cylindre étroit finit par se rompre, lorsque les gouttes sont parfaitement formées, et devient à son tour une gouttelette placée entre les deux gouttes plus grosses.



Nous avons un appareil qui nous permettra de vous montrer ce phénomène. Dans cette cage allongée, en verre, on a mis un mélange d'alcool et d'eau. Au sommet de la cage, on a placé un entonnoir F, dont l'extrémité plonge dans le mélange. L'entonnoir, muni d'un robinet, contient une certaine quantité d'huile, et lorsqu'on tournera ce robinet, on permettra à l'huile de s'échapper de l'entonnoir et de tomber lentement dans le mélange d'alcool et d'eau. Voici une goutte d'huile qui sort de l'entonnoir, et vous remarquerez qu'elle s'amincit de plus en plus; que le petit cylindre central, devenant très-délié, se rompt, et qu'il se forme une petite sphère entre deux gouttes plus grosses. L'apparition de ces sphères a été expliquée, non par Savart, mais par le vieil aveugle Plateau. Il me faut vous montrer ces gouttes, si je le puis; mais, auparavant, je dois vous dire ce que j'entends par la persistance des impressions sur la rétine. Tout petit garçon s'est amusé à faire brûler le bout d'un

bâton et à faire tourner celui-ci de manière à former un cercle de feu dans l'air. L'apparence de ce cercle est due à l'impression produite sur la rétine. Si vous complétez le cercle dans le cinquième ou le huitième d'une seconde, — car le temps est différent, suivant les yeux, — vous voyez non pas simplement le bout incandescent du bâton, mais un cercle de feu. L'impression produite sur l'œil, lorsque le bout du bâton commence le cercle, n'est éteinte que lorsque le bout, en tournant, revient à son point de départ, et c'est ainsi que vous voyez un cercle continu de lumière. On peut, de cette manière, mélanger des couleurs dans l'œil. Vous avez vu dernièrement le spectre solaire, et je vous ai dit que, lorsqu'on mettait toutes ses couleurs ensemble, on reproduisait la lumière blanche d'où vient ce spectre. L'expérience faite par Newton consiste à colorer un disque avec ce qu'il appelait *les couleurs primitives*, et à imprimer un mouvement de rotation à ce disque. Si le mouvement est assez rapide pour permettre à l'œil de retenir l'impression de toutes les couleurs pendant une révolution du disque, toutes les couleurs se montreront, pour ainsi dire, simultanément à l'œil, et la couleur disparaîtra, et le disque sera rendu blanc.



On fait tourner avec une grande rapidité un disque en carton contenant les couleurs prismatiques en proportions voulues, de manière qu'on ne puisse plus distinguer individuellement les couleurs, et le disque paraît blanc.

Maintenant, au lieu d'un disque coloré, prenons un carton circulaire, avec des segments noirs et blancs. Nous projetterons sur ce cercle tournant une série d'éclairs, et je vous montrerai que vous le verrez tel que s'il était éclairé par un seul jet de lumière. Nous allons produire les éclairs, et, lorsque le disque tournera, le noir et le blanc disparaîtront entièrement.

On fait tourner le disque noir et blanc, et on l'éclaire d'abord avec un rayon non-interrompu de la lampe électrique. Dans ces conditions, la surface apparaît d'une teinte grise.

Vous voyez que le blanc et le noir se mêlent ensemble en vertu de la persistance de l'impression sur la rétine. Nous éclairons maintenant ce disque tournant par des éclairs distincts et successifs, et vous remarquez qu'il n'est plus d'un gris uniforme. Chaque jet de lumière fait ressortir les secteurs, de sorte que vous les voyez séparément, comme si le disque noir et blanc restait immobile.

Si nous revenons à notre veine liquide et si nous l'éclairons de cette manière, vous la verrez se résoudre en une série de magnifiques globules liquides. Nous allons essayer d'éclairer un jet d'eau descendant, au moyen d'éclairs successifs. On obtient ces éclairs par un disque de zinc, découpé en fentes radiales, qu'on fait tourner rapidement devant la lampe électrique (*an*, Fig. 11). Vous remarquez qu'à mesure que le jet d'eau descend, sa portion du sommet est noire et celle du bas l'est moins, et que c'est à cette dernière partie que commence l'instabilité ou la discontinuité. C'est là le point où le jet se décompose en gouttes.

On fait descendre le jet d'eau et l'on en projette l'ombre sur l'écran.

Nous allons maintenant éclairer le jet par des éclairs successifs, et si la répétition de ces éclairs de lumière est convenablement faite, nous réussirons à résoudre le jet en gouttes.

On produit avec le rayon de la lampe électrique une suite d'éclairs au moyen du disque en zinc.

Vous voyez que le jet d'eau se divise en gouttes, comme je l'avais prédit (Fig. 12). Je vais maintenant vous montrer l'effet du son sur le jet d'eau. Je produis une certaine note en soufflant dans un tuyau d'orgue,

et ce son fait que la veine d'eau se raccourcit considérablement dans sa partie continue. Vous remarquez que le sommet de la veine se contracte quand je souffle une note. De cette façon, nous obtenons une veine divisée en ses gouttes constituantes, et qui est, en apparence, continue.

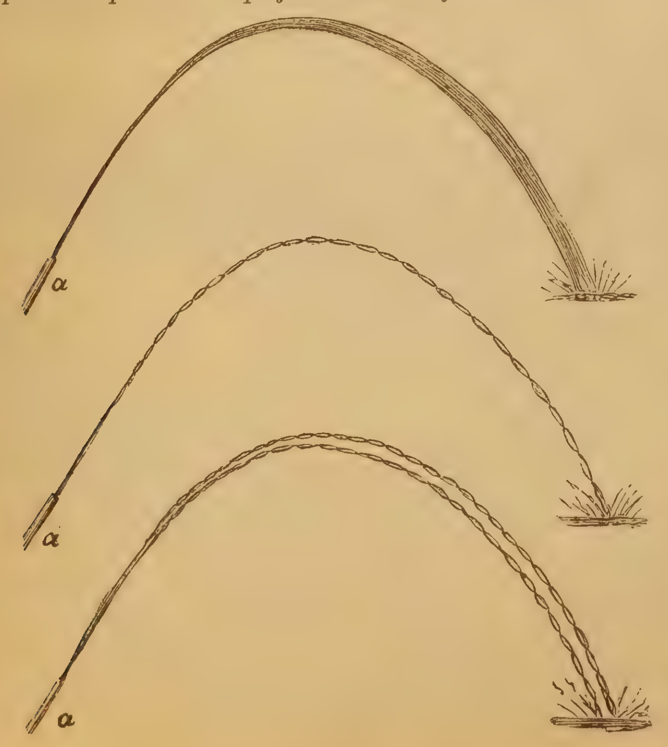
J'ai ici, sur le devant de la table, une disposition qui me permettra devous montrer l'influence du son sur la portion continue de la veine, et aussi sur sa portion instable ou discontinue. Si je tourne le robinet, vous voyez comme l'eau coule silencieusement.

On fait tomber un filet d'eau constant d'un robinet dans une coupe placée àenviron 6 décimètres au-dessous.

La moindre agitation suffira pour rompre cette veine; mais nous avons, pour l'instant, un jet continu qui entre dans l'eau inférieure avec un parfait silence. Je vais essayer l'effet du son. Cette veine est, en vérité, très-sensible; elle est très-près du point où elle se divisera en gouttes. Je passe simplement mon archet sur un diapason, et vous voyez que la veine se raccourcit instantanément; — plusieurs renflements et contractions se forment en dehors d'elle; nous provoquons à sa partie supérieure la formation des gouttes que vous entendez se briser en murmurant dans le bassin au-dessous. Si j'arrête le son, la veine devient de nouveau ferme et continue. Si je repasse l'archet sur le diapason, vous remarquez comme les vibrations du son font que la veine se résout en magnifiques sphères liquides. On obtient donc une décomposition de la veine en gouttes au moyen de ces vibrations musicales. Savart, comme je l'ai dit, fit de nombreuses recherches sur ces sujets, mais il en reste encore à examiner.

L'effet particulier que je veux vous montrer est vraiment très-remarquable; il n'avait jamais été observé, je crois, jusqu'à ce jour, et vous serez les premiers à l'admirer. Nous allons faire sortir un jet d'eau par la *lance* en fer d'une pompe. Voici notre lampe électrique qui nous permettra d'éclairer le jet comme précédemment. Il faut prendre beaucoup de précautions pour que l'eau arrive à sortir de la lance avec une rapidité convenable.

On fait jaillir un jet d'eau de la lance, sous un angle d'environ 60 degrés, et il retombe en formant une arche (Fig. 13) *dont l'extrémité, la plus éloignée de l'orifice de sortie, devient comme pulvérisée à l'approche du plancher. On projette l'ombre du jet sur l'écran.*



Je vais souffler dans ce tuyau d'orgue, près du jet, et vous voyez que sa portion brisée s'élève en assemblant de magnifiques gouttelettes (FIG. 14). Si je souffle convenablement, vous remarquez comme ces gouttes se succèdent et s'unissent pour former une ligne continue. En variant les conditions de l'expérience, on peut diviser le jet en deux bandes et plus, comme le montre la FIG. 15. Nous allons maintenant rendre l'ombre des gouttes aussi volumineuse que possible en portant le jet aussi près que nous pourrons de notre lampe.

Je vais éclairer le jet d'eau au moyen de notre écran rotatif à fentes radiales, avec lequel nous avons déjà expérimenté. Je mets mon appareil en action, afin de produire des interruptions de lumière ou des éclairs. Vous voyez que la partie du jet, discontinue ou formant rosée, consiste en globules, et vous apercevez ainsi distinctement les gouttes. Ceux qui ne regardent que les gouttes mêmes et non leur ombre auront un bien plus beau spectacle que ceux qui fixent leurs yeux sur l'écran. Vous remarquez que, lorsque je produis une note, les gouttes deviennent plus distinctes. La note émise par le tuyau d'orgue donne encore un autre résultat : elle fait que le jet d'eau tout entier se convertit en une seule ligne de globules.

J'ai porté votre attention sur ces phénomènes pour vous montrer comment les objets les plus ordinaires, qui frappent journellement vos yeux, deviennent merveilleux lorsqu'on les soumet à l'examen scientifique. Nous poursuivrons notre étude dans la prochaine leçon.

LES DIAMANTS ARTIFICIELS

De la formation artificielle du diamant.

Mémoire lu à la Société Royale par J.-B. HANNAY. — Résumé fait par l'auteur.

Dans une Note préliminaire que la Société Royale m'a fait l'honneur de publier dans ses *Proceedings* (1), j'ai donné un résumé très-succinct des expériences qui m'ont conduit à la production du charbon cristallisé. J'ai l'honneur aujourd'hui de présenter à la Société un exposé détaillé de la méthode et des résultats.

Dès le mois de septembre 1879, je cherchais un dissolvant pour les métaux alcalins, et mes recherches avaient porté sur plusieurs gaz et liquides, mais invariablement j'avais reconnu que lorsque le dissolvant parvenait à l'état de gaz permanent, il s'ensuivait une réaction chimique. C'est ce qui se produisait même avec les hydrocarbures, le métal se combinant à l'hydrogène et laissant le carbone libre. L'esprit de paraffine, bouillant à 75 degrés, m'a servi d'abord dans ces expériences ; cet esprit renfermait une proportion considérable d'oléfines ; néanmoins, ces hydrocarbures, non saturés, paraissaient se décomposer de la même manière. Ces expériences se firent dans des tubes épais, de cristal résistant, de 1 millimètre à 1.5 de diamètre intérieur et de 10 à 15 millimètres de diamètre extérieur.

Le métal alcalin qui décompose l'hydrocarbure retient une certaine quantité d'hydrogène pur, qu'on peut déterminer en faisant le vide avec une pompe Sprengel. Un morceau de sodium à l'état de fusion fut soumis cinq heures à l'action d'une pompe Sprengel, et lorsque depuis une heure il ne se dégageait plus d'hydrogène, on en introduisit un morceau dans un tube avec de l'esprit de paraffine et on chauffa pendant deux heures : une quantité considérable de charbon se déposa, et on put retirer du sodium trente-une fois son volume d'hydrogène.

L'expérience fut répétée plusieurs fois, et l'on obtint des quantités d'hydrogène variant de dix-sept à vingt-cinq fois le volume du métal. Le charbon déposé sur le tube a la

(1) Voir un extrait de cette Note, *Moniteur scientifique*, liv. 460, avril, 1880, p. 474.

forme d'écailles dures, et, quand le sodium s'oxyde lentement et est dissous dans l'eau, on obtient souvent des écailles très-dures de charbon. C'est cette réaction qui a servi de point de départ à mes travanx.

Comme le potassium est un métal d'affinités plus puissantes, je pensais que son action sur la paraffine me donnerait encore de meilleurs résultats, mais ici je fus désappointé. Parfois son action était très-grande, mais il semblait se combiner avec quelque substance dans le tube pour donner des composés noirs, ne renfermant pas de charbon dur. Quelques expériences en fournirent un peu, mais les résultats furent bien inférieurs à ceux du sodium. J'essayai ensuite le lithium; il donna des résultats beaucoup plus satisfaisants.

Après avoir exposé ses expériences sur les solutions gazeuses, l'auteur du Mémoire continue. — Le résultat général à déduire de ces expériences est que le pouvoir dissolvant de l'eau se trouve déterminé par deux conditions : 1° la température ou la force vive moléculaire; 2° le rapprochement des molécules sous pression, qui semble donner la puissance de pénétration. Il résulte de ces observations que si un corps a une action dissolvante sur un autre, sans réagir sur lui chimiquement, cette action dissolvante peut s'accroître indéfiniment, si l'on accroît indéfiniment la température et la pression du dissolvant.

Dans la nature, la température s'est trouvée, à une époque, plus élevée que celle que nous pouvons produire artificiellement, et la pression que l'on rencontre à une profondeur de deux cents kilomètres dépasse celle à laquelle peuvent résister les enveloppes métalliques de nos vases. On voit donc que si dans la nature il a pu se produire un pouvoir dissolvant presque illimité, nous ne sommes pas encore en état de reproduire artificiellement ces conditions. On pourrait faire beaucoup si la pression seule augmentait le pouvoir dissolvant, mais la pression n'agit en tenant les molécules rapprochées les unes des autres que si elles possèdent une grande force vive, et cette dernière ne peut s'obtenir que par une haute température.

Les tubes de cristal ne pouvant convenir à ces réactions qui exigeaient la température du rouge et une pression très-élevée, il fallut recourir aux tubes de fer, et j'entrepris une série de tentatives pour dissoudre le charbon dans divers dissolvants gazeux. La difficulté de fermer les tubes de fer comparés aux tubes de verre me fit essayer diverses méthodes que je dois décrire ici. Les tubes étaient d'épaisses conduites d'eau de 50 centimètres de long, 2c.1/2 d'épaisseur et 1 centimètre de calibre intérieur.

Ils étaient garnis d'un tampon et d'un écrou fileté très-bien ajusté. Je plaçais dans le tube du charbon de bois en poudre, dont toutes les matières inorganiques avaient été enlevées par une immersion dans les acides chlorhydrique ou fluorhydrique et un lavage dans l'eau, et je remplissais le tube aux deux tiers d'esprit de paraffine. Le tampon fileté était recouvert d'un lut de silicate de soude et de bioxyde de manganèse, et, après quatre heures de séjour dans un four à réverbère, il n'y avait plus ni liquide ni gaz dans le tube, le lut ayant coulé. Un second tube semblable fut garni d'un tampon avec une rondelle de cuivre : on polit l'extrémité du tube, le tampon et la rondelle, mais la fermeture céda et il n'y eut aucun résultat.

J'essayai avec le même insuccès de luter avec de la baryte, de l'argile, de l'asbeste et autres substances, mêlées à du silicate de soude. Une rondelle d'argent fournit une fermeture relativement étanche, mais une seule fois. Il semblait donc que les bouchons filetés ne pouvaient donner de bons résultats, et il fallut recourir à une autre méthode. Après avoir introduit les substances, j'enfonçai dans le tube une balle de fer, de manière à former une fermeture étanche. L'extrémité du tube fut soumise à la compression d'un laminoir pour en diminuer le diamètre intérieur et tournée bien également à l'intérieur. La balle de fer était alors tirée en haut, grâce à un fil métallique et lutée avec du silicate de soude et du bioxyde fin de manganèse. Je m'attendais à ce que la pression eût pour effet d'assurer ce mode de fermeture, mais le fer céda sous l'action de la chaleur, et la balle fut projetée avec une forte explosion.

Après avoir essayé plusieurs autres méthodes de fermeture — filetage extérieur et

tampon d'argile recouvert de métal fondu — j'arrivai à cette conclusion que je ne réussirais qu'en soudant l'extrémité ouverte du tube. Toutes les fois que cette soudure a été faite convenablement, elle a invariablement réussi, et c'est à cette seule méthode que j'ai eu recours dans mes expériences ultérieures. Elle exige beaucoup d'habileté dans l'ouvrier, et on en trouvera à peine un sur cent qui puisse en garantir le succès.

Le fourneau qui servait à mes expériences était un four à réverbère mesurant 2 mètres de long (à l'intérieur), sur 60 centimètre de large; la grille avait 38 centimètres, le pont 23 centimètres; le dôme était incliné vers le tuyau, et les gaz de la combustion avaient leur sortie au niveau du laboratoire, de manière à maintenir l'égalité de température. Les parois avaient 23 centimètres d'épaisseur et le dôme était recouvert de briques cuites de 10 centimètres.

Trois tubes de 50 centimètres $\times$ 2c.$^1/_2$ $\times$ 1 centimètre, étaient garnis de la manière suivante :

N° 1.	3 grammes de sodium,	rempli	aux	$^3/_4$	d'esprit de paraffine.
» 2.	»	»	»	$^2/_3$	»
» 3.	»	»	»	$^3/_5$	»

En chauffant ces trois tubes dans le four à réverbère, le n° 1 fit explosion avant qu'on ne fût à la température du rouge, car la température ne pouvait s'élever plus haut, et les nos 2 et 3 furent refroidis lentement après être restés quatre heures dans le four. Ouverts le jour suivant, le n° 2 renfermait un peu de charbon en écailles, mais le n° 3 n'en renfermait presque pas, et tout le liquide s'était transformé en gaz qui s'échappèrent. Les ouvriers avaient remarqué que l'intérieur du tube était plus dur à travailler que l'extérieur, et je pensai (je reconnus plus tard l'exactitude de cette opinion) que le fer avait été carburé et converti en acier. Il semblait alors que le fer se fût emparé du charbon libre.

Voilà le résumé d'un grand nombre d'expériences préliminaires faites avec différents tubes : le fer employé pour ces tubes était de l'espèce connue sous le nom de fer *Lowmoor*, très-pur et très-résistant; un fragment enlevé à l'intérieur et soumis à l'analyse donna 2.17 pour 100 de charbon.

L'insuccès des tentatives précédentes me ramena à mon idée première, de dissoudre le charbon dans un mélange gazeux, et, au bout de quelques expériences, je songeai à employer l'huile de baleine. Le produit de la distillation de cette huile renferme des bases azotées qui me parurent fournir le dissolvant convenable. MM. John Poyutes et fils, de Glasgow, en mirent à ma disposition une quantité considérable que je fis distiller; la portion bouillant entre 115 degrés et 150 degrés fut isolée et rectifiée par un passage sur de la potasse caustique solide, puis sur du sodium.

Lorsque je me fus assuré qu'il ne s'y trouvait ni humidité, ni oxygène, ni sulfure, j'en remplis un tube de 7 centimètres $\times$ 50 centimètres $\times$ 1 centimètre, avec un peu de poussière de charbon de bois, et le tout fut soudé solidement. Je reconnus que le liquide azoté avait une action inférieure à celle des hydrocarbures, car au contact du fer chaud il brûle, et comme le tube était d'un grand diamètre il était difficile d'en refroidir l'extrémité inférieure.

Pour le souder, il avait été dressé debout à l'intérieur d'un tube rempli de glace, et l'extrémité supérieure traversait le fond de la forge où on le chauffait le plus rapidement possible jusqu'à la température de soudure. Une fois le tube soudé solidement, on le maintenait quatorze heures au rouge, puis on le laissait refroidir; en l'ouvrant, on observait un grand dégagement de gaz : le charbon avait été dissous jusqu'à un certain point, et on en trouvait quelques petits fragments très-durs. On observait même au microscope une légère différence selon les échantillons de charbon de bois employés ; il était brillant d'aspect. Un autre tube de mêmes dimensions et même contenance, fermé de la même manière, éclata au bout de huit heures de chauffe.

J'ai fait remarquer qu'un tube ayant servi une fois se trouvant partiellement carbonisé, ne pouvait resservir; c'est pour cela que je n'ai pas confiance dans la résistance de la

fonte ou de l'acier aux grandes pressions à la température du rouge. Cependant, comme plusieurs de mes amis me conseillaient des tubes de ces matières, je fis faire un tube de fonte de 9 centimètres × 60 centimètres × 2 centimètres, que je remplis aux deux tiers de son volume, d'huile de baleine distillée et de charbon, et que je fis souder. La soudure finit, après quelques tentatives, par réussir, et le tube fut porté lentement dans le fourneau à la température du rouge.

Il y avait une heure qu'il chauffait lorsqu'il fit explosion avec un bruit terrible, renversant les parois du fourneau et le démolissant complétement. Le tube avait été brisé en petits fragments. Dans la pensée que cela était peut-être dû à une mauvaise coulée, j'en essayai un autre ; mais il laissa tout fuir, et fut vide avant que la température voulue fût atteinte. Un troisième tube de la même matière éclata comme le premier, mais le fourneau avait été reconstruit avec de gros blocs de haut-fourneau, et cette fois il ne fut pas renversé. Il fallait rejeter la fonte ; les essais se firent avec des tubes d'acier. J'avais fait faire plusieurs tubes dans les meilleures maisons du royaume, en acier Bessemer, Martin, et au creuset, mais ils présentèrent les mêmes défauts que les tubes de fonte, à un degré moindre, il est vrai.

La difficulté que l'on rencontre à faire une bonne soudure avec les tubes de fonte et d'acier s'oppose à leur emploi dans ces expériences. De cinq tubes d'acier, dont plusieurs avaient été faits avec les meilleures matières par MM. Cammell et Comp., un seul conserva complétement les substances. Trois éclatèrent dans le fourneau, et le quatrième laissa tout partir par porosité. A la fin, sous ces chocs répétés, le haut du fourneau s'écroula. La tension continuelle des nerfs, la surveillance qu'exigeait le maintien de la température du fourneau, la surexcitation produite par l'explosion, m'avaient mis dans un état nerveux d'affaissement extrême, et, lorsqu'une explosion se produisait, elle agissait assez fortement pour amener une faiblesse.

On trouve ensuite le résumé de plusieurs expériences qui pourtant ne furent pas heureuses.

Je pensai que je devais abandonner mon entreprise ou reprendre mes expériences en agrandissant le fourneau et les tubes, mais les tubes de 50 centimètres ayant un diamètre plus grand que 10 centimètres ne pouvaient être bien fermés par la soudure. Comme quelques-uns cependant paraissaient tenir, je résolus de continuer avec l'appareil que j'avais à ma disposition ; un tube de 50 centimètres × 10 centimètres × 1 centimètre fut garni de 4 grammes de lithium et d'un mélange de 10 pour 100 d'esprit de paraffine et de 90 pour 100 d'huile de baleine, soigneusement rectifiée ; j'avais été conduit à ces proportions en observant que les tubes renfermant plus d'huile de baleine avaient éclaté.

Le tube fut fermé, non sans grande difficulté, chauffé quatorze heures, puis refroidi lentement. En l'ouvrant, une grande quantité de gaz se dégagea et il resta fort peu de liquide. A l'extrémité du tube la plus élevée dans le fourneau, le tube étant placé obliquement, se trouvait une masse dure et polie adhérente aux parois du tube et en recouvrant complétement le fond. Comme jusqu'ici je n'avais jamais obtenu de produits solides d'une seule pièce, je voulus l'examiner, et je fis briser l'autre extrémité du tube. Cette masse était entièrement noire ; on l'enleva avec un ciseau, elle parut composée principalement de fer et de lithium ; je la mis à part pour l'analyser. Je la pulvérisais dans un mortier lorsque je m'aperçus que certaines portions étaient très-dures sans cependant résister au coup de pilon. En regardant plus attentivement, je reconnus un grand nombre de parcelles transparentes adhérentes au pilon, et en les triturant, je parvins à les isoler de la matière noire. Je finis par reconnaître du charbon cristallisé exactement semblable au diamant.

Je décrirai plus loin les analyses, etc. Mais je veux continuer ici l'exposé de mes expériences.

Deux tubes furent disposés de la même manière que le précédent, mais l'un d'eux éclata et le second laissa fuir les gaz, si bien qu'il n'y eut pas de réaction. Deux autres tubes furent préparés, mais on les abîma en les soudant, et lorsqu'on eût enlevé la por-

tion brûlée, le reste se trouva trop court. J'eus beaucoup de mal à obtenir trois tubes bien soudés, dans lesquels j'enfermai les trois métaux alcalins avec un mélange de 20 pour 100 d'huile de baleine et de 80 pour 100 de paraffine. Tous les trois résistèrent, et lorsqu'on les ouvrit celui qui renfermait le potassium avait eu seul une fuite. Cependant les résultats ne furent pas satisfaisants, le tube de sodium renfermait seulement des écailles molles de charbon, et les deux autres n'étaient guère mieux. La réaction n'avait pas paru se produire aussi bien que précédemment dans le tube de lithium, puisque la masse était molle et friable. Pourtant, à s'en rapporter aux premières expériences, le lithium semblait donner les meilleurs résultats.

Une suite d'échecs m'attendait alors. Huit tubes éclatèrent ou eurent des fuites, et dans une explosion, une partie du fourneau où deux tubes chauffaient à côté l'un de l'autre fut détruite, et un de mes ouvriers blessé. En outre, deux tubes furent perdus en les soudant.

Je fis encore cependant quatre expériences, et l'une, pour laquelle j'avais employé 90 pour 100 d'esprit de paraffine et 10 pour 100 d'huile de baleine, me donna un peu de diamant, mais dans un état plus délié et formant une masse moins dure que les autres fois.

Dans une autre série de six expériences, je crus d'abord que deux avaient réussi, mais je reconnus plus tard que, pour l'une d'elles, il n'en était rien; la matière transparente était siliceuse, insoluble à froid dans l'acide fluorhydrique, elle s'y dissolvait par l'ébullition.

L'incertitude dans le succès de ces expériences et le prix de revient considérable de ces tubes de fer forgé m'engagèrent à retourner à l'emploi de l'acier, et MM. Cammel et C^ie m'ayant préparé des tubes, je les essayai, mais le résultat fut le même : ils éclatèrent au rouge. Leur explosion est plus dangereuse que celle des tubes de fer enroulé, car ceux-ci se fractionnent rarement et se contentent de se fendre et de s'ouvrir un peu. Je m'aperçus que l'emploi de l'acier exposait à un autre danger que je n'avais pas prévu; après avoir foré un de ceux-ci qui s'étaient bien comporté à la chaleur, au moment où l'on brisait la croûte intérieure, les gaz se dégageant firent éclater le tube; l'ouvrier qui le forait y eut pu perdre la vie, mais, heureusement, il se trouvait à l'extrémité du tube, et les fragments furent projetés latéralement, il ne fut pas atteint.

Sur vingt expériences, je n'en ai eu que trois qui aient réussi. L'identification des cristaux obtenus et du charbon était assez facile, mais j'étais anxieux de m'assurer si c'était du charbon pur ou un composé de charbon et de quelque autre élément, et c'est vers ce but que tendirent mes autres expériences.

Une partie de la matière obtenue dans la première expérience qui ait réussi fut pesée après avoir été débarrassée de toutes les substances étrangères adhérentes, et placée dans une petite nacelle de platine, formée d'une feuille mince, dont les extrémités portaient deux gros fils de platine fixés à l'intérieur d'un large tube de verre. A l'aide de bouchons en caoutchouc on mit le tube en communication d'une part avec un gazomètre plein d'oxygène et de l'autre avec une série de flacons de potasse. L'oxygène se desséchait sur la potasse caustique solide avant d'entrer dans le tube, et à sa sortie dans les flacons.

Le charbon pesait 14 milligrammes, les flacons de potasse furent pesés, puis on envoya un courant d'oxygène dans l'appareil, et les fils de platine furent réunis à une batterie assez puissante pour amener la nacelle au rouge brillant. Au bout de quelques minutes on arrêta le dégagement d'oxygène, et pesant la potasse, on reconnut que son poids avait augmenté de 1 milligramme. L'opération fut renouvelée sans qu'on observât de nouvelle augmentation de poids, l'humidité ayant disparu complètement la première fois. Le charbon fut alors placé dans la nacelle et on fit passer un courant lent d'oxygène, puis la nacelle fut rougie par la pile jusqu'à ce que tout le charbon eût brûlé; alors le courant fut fermé, mais on continua à faire passer l'oxygène pendant plus de quinze minutes.

La potasse fut enlevée et pesée. On la replaça et l'on fit repasser le gaz pendant dix minutes pour s'assurer que tout l'acide carbonique avait été expulsé, et on la repesa. Il y

avait une diminution de poids de 0.2 milligrammes. Les résultats des pesées furent les suivants :

Potasse avant la combustion..............	43.8308	
— après —	43.8776	
		0.0468
Tube séché avant la combustion............	26.4294	
— après —	26.4328	
		0.0034
		0.0502

Cette matière renfermant 97.85 pour 100 de charbon, on pouvait dire avec une approximation suffisante que c'était du carbone pur. Cependant pour s'assurer s'il en était réellement ainsi, j'essayai d'autres expériences. Une petite quantité de charbon fut placée sur la nacelle de platine, et brûlée dans l'oxygène sans que ce gaz pût sortir de l'appareil; le mélange de gaz ainsi obtenu fut transvasé dans un eudiomètre où l'acide carbonique et l'oxygène furent absorbés. Je reconnus que la solution alcaline de pyrogallate laissait sans l'absorber un résidu dont la proportion s'élevait à 3 pour 100 environ de l'acide carbonique. Ce devait donc être du nitrogène. Une autre expérience donna les résultats suivants :

Volume total....................	183°.7		
Après l'absorption de CO^2........	148°.5	CO^2 =	35°.2
— O	1°.1	O =	147°.4
		N =	1°.1

Ce qui prouve clairement que pour une cause ou une autre le mélange renfermait de l'azote, et comme j'avais pris toutes les précautions possibles dans le transvasement des gaz, j'étais porté à croire que le charbon, ou du moins certaines de ses parties, renfermant de l'azote combiné chimiquement. Les nombres donnés ci-dessus sont des degrés lus sur le tube de l'eudiomètre, et ils correspondent à un peu moins d'un tiers de centimètre cube. Leur valeur exacte est sans importance pour l'expérience : le tube avait été calibré par comparaison avec un autre, et non pour donner des mesures absolues.

Ce fait que l'on ne trouvait pas de diamant quand il n'y avait pas de composés nitreux, et ce fait que le produit de la combustion du *mélange* (car une partie seulement des 14 milligrammes était du diamant transparent) renfermait du nitrogène, me conduisaient à admettre que dans cette réaction c'est par la décomposition d'un corps nitreux et non d'un hydrocarbure que se forme le diamant. Les expériences sont cependant trop peu nombreuses et trop peu concluantes pour permettre d'affirmer ces conclusions, car il y a fort peu d'expériences négatives qui aient appris quelque chose, l'explosion ayant tout fait perdre.

J'ai l'intention, lorsque j'aurai terminé mes autres travaux négligés pour les expériences sur le diamant, d'entreprendre une série d'expériences sur la décomposition des composés du charbon par les métaux et de chercher si je ne pourrais découvrir une réaction plus facile à contrôler.

SUR LA RECHERCHE ET LE DOSAGE DE L'ARSENIC
DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES

Par MM. Chittenden et Donaldson (1).

On a décrit plusieurs méthodes pour la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières organiques, mais peu d'entre elles sont complétement à l'abri des objections ou

(1) *Chemical News*, t. XLIII, p. 21.

sont suffisamment exactes pour permettre d'établir un rapport parfait entre les résultats qu'elles fournissent.

Le toxicologiste est appelé à se rendre compte de la rapidité d'absorption des poisons et de leur ordre d'élimination, et il faut qu'il puisse suivre la trace du poison pas à pas à travers l'organisme. Il a donc besoin de méthodes qui lui permettent de le doser avec certitude, même dans le cas où il n'existe qu'en très-petite quantité. Et alors, ayant simplement en main des preuves chimiques, il peut établir si le poison a été introduit dans le corps longtemps avant la mort, ou, en d'autres termes, si l'empoisonnement est aigu ou chronique. Il est nécessaire pour cela d'avoir une méthode absolument sûre et délicate.

Récemment, M. Gautier (1), constatant l'utilité pour les recherches physiologiques d'une méthode plus certaine que celles décrites pour le dosage de l'arsenic dans les tissus animaux, a décrit un nouveau procédé recommandable à plusieurs points de vue. On peut cependant reprocher à ce procédé d'exiger l'emploi d'un grand nombre de réactifs qu'on trouve assez difficilement à l'état de pureté. Quoi qu'il en soit, il l'emporte de beaucoup sur la méthode de Frésénius et Babo, qui est pourtant fort en usage. Le toxicologiste hésite à prendre une méthode dans laquelle il faut employer dix ou douze réactifs différents et faire passer de l'hydrogène sulfuré pendant douze à vingt-quatre heures. (Les personnes qui ont cherché à préparer ce produit à l'état de pureté savent les difficultés que présente cette opération.)

La méthode que nous allons décrire nous a été suggérée par l'emploi du procédé de M. Gautier, et même, en certains points, elle peut être regardée comme une simple modification de celle-ci. Considérée dans son ensemble, elle se recommande par son extrême précision, sa grande sensibilité et parce qu'elle exige seulement l'emploi de trois agents chimiques : l'acide nitrique, l'acide sulfurique et le zinc.

I. — Méthode pour l'extraction complète de l'arsenic des matières organiques

La méthode de M. Gautier pour la destruction des matières organiques est basée sur les anciens procédés d'Orfila (2) et de Filhol (3). Elle consiste à oxyder la matière organique successivement et à une température élevée au moyen des acides sulfurique et nitrique. La première partie de notre procédé est la même, si ce n'est que nous chauffons à une température moins élevée :

100 grammes de la matière à examiner, coupée en petits fragments, sont placés dans une capsule de porcelaine de 600 centimètres cubes de capacité, puis on ajoute 23 centimètres cubes d'acide nitrique pur et concentré. On agite le mélange au moyen d'une forte baguette de verre et on place la capsule sur un bain d'air muni d'un thermomètre et chauffé par un simple brûleur Bunsen (4).

La température est élevée jusqu'à 150-160° centigrades; on agite de temps à autre. Le tissu musculaire, sous la double action des acides et de la chaleur, prend d'abord une couleur jaunâtre, puis il se boursoufle quelque peu et s'épaissit bientôt entièrement. Il devient ensuite liquide, et il faut le chauffer pendant une heure et demie à deux heures en élevant, dans certains cas, la température jusqu'à 180 degrés. Au bout de ce temps, la masse est devenue entièrement liquide et a pris une couleur variant du jaune à l'orange très-foncé. Quand on note ce changement de couleur, on retire la capsule du bain d'air et on ajoute au mélange 3 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, puis on agite vigoureusement. L'addition d'acide sulfurique concentré au résidu vis-

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 250.

(2) *Traité de toxicologie*, t. I, p. 494. Paris, 1852.

(3) *Thèse*. Paris, 1848.

(4) Nous nous servons ordinairement, comme bain d'air, d'un bassin d'étain à fond plat de 18 centimètres de diamètre sur 7 à 8 de profondeur. Le couvercle porte une ouverture circulaire de 12 à 13 centimètres de diamètre. Le thermomètre peut être fixé auprès de la capsule et à une faible distance du couvercle, ce qui permet de régler facilement la température.

queux et riche en produits nitrés et en acide nitrique donne aussitôt une réaction vive; la masse devient brune, se boursoufle, répand d'abondantes vapeurs nitreuses et immédiatement après des vapeurs blanches à odeur suffocante. Le résidu resté dans la capsule se transforme en même temps soit en une masse charbonnée sèche ou visqueuse.

Quoique dans cette partie de l'opération on oxyde énergiquement la matière, il n'y a à craindre aucune déflagration ou projection et la carbonisation s'effectue sans la moindre perte d'arsenic.

On place de nouveau la capsule sur le bain d'air et on la chauffe pendant quelques minutes à 180 degrés, et, pendant que la matière est encore chauffée, on ajoute goutte à goutte en agitant continuellement 8 centimètres cubes d'acide nitrique concentré et pur. Cette addition a pour but, ainsi que l'indique M. Gautier, de détruire plus complètement la matière organique, et l'acide nitrique, tombant goutte à goutte, prévient la formation d'acide sulfureux et, par suite, la formation de sulfure d'arsenic insoluble.

Après l'addition d'acide nitrique, on chauffe la capsule à 200 degrés pendant un quart d'heure et, après refroidissement, on obtient un résidu de charbon sec et dur entièrement exempt d'acide nitrique.

Il y a lieu, dans certains cas, d'apporter quelques modifications à ce mode opératoire, suivant que l'on traite tel ou tel tissu. Ainsi, quand la matière renferme du tissu osseux, le résidu final a un caractère particulier, car il renferme du sulfate de chaux, et il arrive quelquefois, quand on ajoute les 3 centimètres cubes d'acide sulfurique, que l'oxydation ne commence pas immédiatement, mais exige un chauffage un peu plus prolongé sur le bain d'air. Quand ce cas se présente, il faut veiller constamment l'opération afin de pouvoir enlever la capsule aussitôt que l'oxydation paraît vouloir commencer.

Lorsqu'on a exécuté cette première phase de l'opération, tout l'arsenic est à l'état d'acide arsénique difficilement soluble dans l'eau. On reprend le résidu charbonneux par l'eau bouillante, et, afin d'écarter toute perte, on ne pulvérise pas le résidu, mais on se contente d'ajouter de l'eau dans la même capsule qui a servi à ce traitement. On chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures. La masse, d'abord dure, devient peu à peu attaquable sous l'action de l'eau bouillante, et, par des traitements répétés, elle cède à ce dissolvant la totalité de l'arsenic qu'elle renferme. Il est prudent, pour ne pas laisser d'acide arsénieux dans le résidu, de faire durer l'épuisement pendant vingt-quatre heures.

La solution arsénieuse est colorée en rouge brun par une petite quantité de matière organique. On l'évapore jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine placée sur le bain d'air.

Quand le résidu obtenu est en quantité très-notable, il est préférable de l'oxyder de nouveau en l'additionnant de quelques centimètres cubes d'acide nitrique concentré et chauffant le mélange à 150-180 degrés centigrades jusqu'à ce qu'on obtienne une solution rouge. On ajoute alors 3 à 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et on chauffe de nouveau à la même température jusqu'à ce que l'acide nitrique soit complètement chassé.

Le résidu de matière organique et d'arsenic est dissous avec l'aide d'une douce chaleur dans une quantité définie d'acide sulfurique dilué. Le liquide, renfermant souvent de la matière organique en suspension, est introduit dans l'appareil de Marsh; on pèse l'arsenic métallique obtenu ainsi qu'on le verra plus loin.

On peut juger par les résultats suivants du degré d'exactitude de cette méthode :

Quantité d'arsenic introduite dans 100 grammes de viande.	Poids de l'arsenic métallique trouvé.	Poids théorique de l'arsenic introduit.
0gr.004 d'acide arsénieux	0.00300	0.00303
0gr.004 —	0.00300	0.00303
0gr.004 —	0.00290	0.00303
0gr.003 —	0.00219	0.00227
0gr.005 —	0.00369	0.00378
0gr.005 —	0.00372	0.00378

On voit donc que nous avons une méthode nous permettant de déterminer l'arsenic d'une manière très-exacte et surtout n'exigeant l'usage que de trois réactifs dont aucun n'est difficile à obtenir pur.

II. — Sur l'appareil de Marsh

Pour la détermination de l'arsenic, il n'y a aucune méthode au point de vue toxicologique qui donne de meilleurs résultats que la décomposition de l'hydrogène arsénié par la chaleur. Aucune autre méthode ne peut permettre d'apprécier des quantités aussi minimes d'arsenic que peut le faire la méthode de Marsh si on la conduit avec certaines précautions. Quand on n'emploie aucune précaution, comme dans les essais qualificatifs, par exemple, on sait que le gaz n'est décomposé que partiellement. On en a conclu que l'hydrogène arsénié se décomposait incomplètement sous l'action de la chaleur.

Otto (1) décrit à ce sujet quelques expériences : dans l'une, on opéra sur 10 milligrammes d'acide arsénieux qu'on introduisit dans l'appareil par 10 portions de 1 milligramme. L'opération ayant duré une heure et demie et le tube étant chauffé par deux lampes, la perte d'arsenic fut de $0^{mgr}.8$. Dans d'autres expériences, l'arsenic fut introduit plus rapidement, et les quantités d'arsenic trouvées furent beaucoup plus faibles.

Le docteur Draper (2), en décrivant une nouvelle méthode pour le dosage de l'arsenic par la décomposition de l'hydrogène arsénié à haute température, prouva expérimentalement que la décomposition n'était pas parfaite lorsque le courant d'hydrogène arsénié était rapide. Il faisait passer un courant de ce gaz à travers un tube chauffé en cinq points différents; quand le courant était rapide, il constatait la formation de cinq miroirs distincts; mais quand on diminuait la vitesse, il ne se formait plus qu'un seul miroir, et la décomposition était complète après le premier brûleur.

Ainsi la cause d'insuccès était toute mécanique et provenait soit d'un dégagement trop rapide, soit d'une introduction irrégulière du mélange arsénical, soit enfin de ce que le tube où se produit la décomposition n'était pas assez long.

M. Gautier (3), dans un procédé récemment décrit pour le dosage de l'arsenic par la décomposition de l'arséniure d'hydrogène, a décrit une disposition permettant de régler le dégagement du gaz par l'introduction ménagée du liquide arsenical mélangé à une quantité définie d'acide sulfurique dilué. Au fur et à mesure de la marche de l'opération, on ajoute une liqueur de plus en plus acide, afin de contrebalancer la dilution du liquide de l'appareil, de sorte que, la concentration de l'acide étant à peu près constante, le dégagement du gaz hydrogène est également constant. M. Gautier décompose le gaz en le faisant passer à travers un tube chauffé au rouge sur une longueur de 20 à 25 centimètres. Pour la détermination de 5 milligrammes d'arsenic, la durée de l'opération doit être de deux heures et demie à trois heures.

En faisant usage de l'appareil de Marsh, suivant la méthode de M. Gautier, nous l'avons modifié de la manière suivante d'après les indications du professeur Johnson, et il nous paraît présenter maintenant une grande perfection.

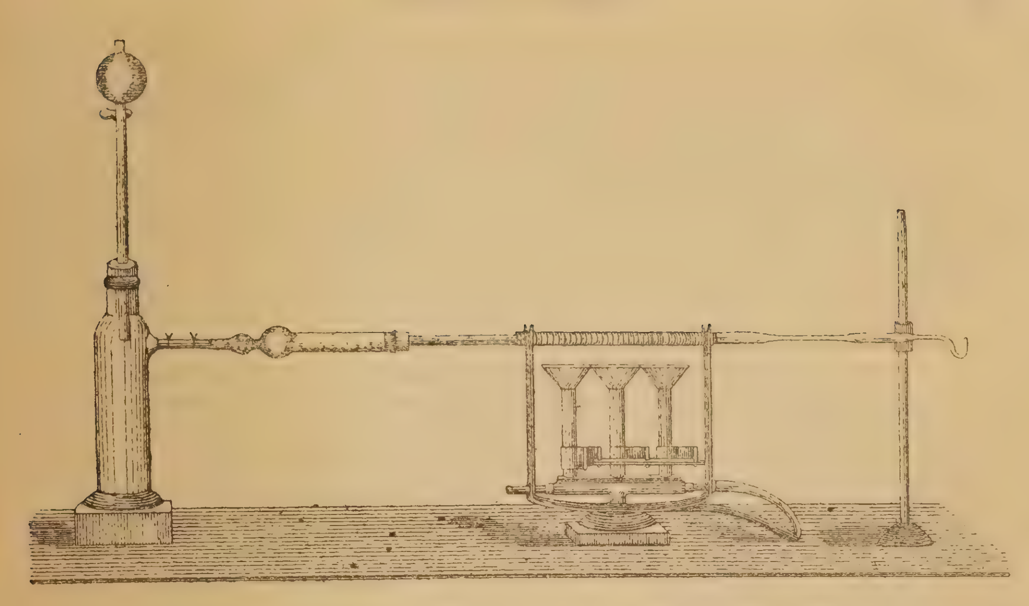
Appareil. — L'hydrogène est produit dans un flacon de 200 centimètres cubes environ de capacité et muni d'un petit entonnoir de 65 centimètres cubes. Cet entonnoir porte un robinet de verre, ce qui permet d'introduire le liquide peu à peu; quand on n'emploie qu'un simple tube à entonnoir, il se fait, au moment de l'addition du liquide, un entraînement violent de gaz qui amène toujours une petite perte appréciable. L'entonnoir rempli du mélange acide peut être disposé de telle manière à donner régulièrement deux à trois gouttes par minute. Le gaz produit se dessèche en passant à travers un tube à chlorure de calcium, puis il traverse un tube de verre de Bohême chauffé au rouge par une petite rampe de trois becs Bunsen. Vient ensuite le tube dans lequel se condense l'arsenic.

---

(1) *Anleitung zur Ausmittelung der Gifte*, 1875, p. 122.

(2) *American chemist*, ii, p. 456.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 258.



Quand la quantité d'arsenic est très-faible, le tube est naturellement placé de telle manière que le miroir se dépose dans la portion étroite, mais quand la quantité d'arsenic atteint 5 milligrammes, le tube doit avoir 6 millimètres de diamètre intérieur et être arrangé de telle manière qu'il y ait au moins 5 centimètres de tube de cette largeur entre le foyer et la partie étroite. Quand la quantité d'arsenic est moindre, le tube peut naturellement être moins large.

On pourra préparer d'avance une grande quantité des acides de différentes concentration qui sont composés de la manière suivante :

Acide n° 1.

Acide sulfurique concentré et pur	545	centimètres cubes.
Eau	5.000	—

Acide n° 2.

Acide sulfurique concentré et pur	109	centimètres cubes.
Acide n° 1	1.640	—

Acide n° 3.

Acide sulfurique concentré et pur	218	centimètres cubes.
Acide n° 1	1.640	—

Acide n° 4.

Acide sulfurique concentré et pur	530	centimètres cubes.
Eau	1.248	—

On place dans le flacon à dégagement d'hydrogène 25 à 35 grammes de zinc granulé préalablement mélangé à une petite quantité de platine, et, l'appareil étant prêt à fonctionner, on le remplit d'hydrogène en y introduisant une petite quantité de l'acide n° 2. Après avoir laissé écouler un certain temps, on allume le jet de gaz et on chauffe le tube au rouge vif.

La solution arsenicale concentrée est mélangée à 45 centimètres cubes d'acide n° 2, puis versée dans l'entonnoir. On la fait doucement passer dans le générateur de manière que le liquide mette environ une heure à une heure et demie pour s'écouler totalement. On ajoute ensuite 40 centimètres cubes de l'acide n° 3 qu'on verse avec la même lenteur, et finalement 45 centimètres cubes de l'acide n° 4.

On peut et il est même recommandable de faire varier quelque peu ces conditions suivant la quantité d'arsenic à doser. La longueur de l'opération doit être proportionnelle à la quantité d'arsenic : 2 à 3 milligrammes d'arsenic exigent deux à trois heures; 4 à 5 milligrammes, environ trois ou quatre heures. Si l'on n'a que très-peu d'arsenic, 25 grammes de zinc suffisent, et seulement 45 centimètres cubes d'acide n° 2, 30 centimètres cubes d'acide n° 3 et 30 centimètres cubes d'acide n° 4; mais quand on a dans la solution de 4 à 5 milligrammes d'arsenic, il est beaucoup plus sûr d'employer les quantités mentionnées plus haut.

A la fin de l'opération, l'arsenic se trouve sous forme d'un miroir plus ou moins large. On coupe le tube à une distance suffisante de l'anneau arsenical de manière à obtenir un fragment de tube pesant environ de 2 à 6 grammes dont on prend très-exactement le poids. On enlève ensuite l'arsenic en chauffant légèrement ou en le dissolvant dans l'acide nitrique concentré si on veut le recueillir comme pièce à conviction. Le tube, nettoyé et séché, est de nouveau pesé. La différence donne la quantité d'arsenic métallique, et, par un simple calcul, on obtient la quantité d'acide arsénieux.

Les résultats sont très-satisfaisants, ainsi que le montrent les tableaux suivants, qui ont été obtenus en introduisant dans l'appareil des quantités définies d'acide arsénieux.

Quantité d'arsenic introduite.	Poids de l'arsenic métallique trouvé.	Poids théorique de l'arsenic métallique introduit.
0gr.005 d'acide arsénieux......	0.00373	0.00378
0gr.005 —	0.00370	0.00378
0gr.004 —	0.00300	0.00303
0gr.002 —	0.00151	0.00151

Afin de voir jusqu'à quel point les essais faits par cette méthode étaient délicats, nous avons employé des solutions étendues d'acide arsénieux qu'on versait au moyen d'une burette. On a obtenu :

Quantité d'arsenic introduite.	Résultat observé.
0gr.0001 d'acide arsénieux.........	Miroir distinct.
0gr.00001 —	—
0gr.000001 —	—
6gr.0000001 —	Aucun miroir visible.

Ainsi l'appareil de Marsh, sous la forme que nous avons adoptée, indique $^1/_{1000}$ de milligramme d'acide arsénieux.

Wormley (1) a trouvé comme limite, en opérant sur une faible quantité de liquide et dans un petit appareil, 0gr.000001296 d'acide arsénieux.

III. — Influence de la matière organique sur la séparation de l'arsenic a l'état d'hydrogène arsénié

Le docteur Boeke, de Hollande, dans une Note récente sur le dosage de l'arsenic dans des mélanges organiques, dit : « L'admirable méthode de Marsh, avec les perfectionnements qu'on lui a apportés, permet de doser des traces d'arsenic même dans les substances les plus complexes; il n'y a qu'une seule exception, c'est lorsque la matière renferme des substances organiques. »

Cette manière de voir est devenue, pour ainsi dire, classique, mais les expériences suivantes dont on n'exposera qu'une très-faible partie, montrent combien cette opinion est erronée. On a fait ces essais avec le plus grand soin, en évitant l'introduction trop rapide des solutions acides et en plaçant l'appareil générateur dans un courant d'eau froide pour prévenir la formation de l'hydrogène sulfuré qui pourrait se produire en faible quantité si la masse s'échauffait en présence de la matière organique. Il faut avoir égale-

(1) *Micro-Chemistry of Poisons*, p. 287

ment soin d'introduire dans l'appareil 15 gouttes environ d'huile douce pour empêcher la mousse de se produire.

Les premières expériences, faites avec l'urine, donnèrent :

Quantité d'arsenic introduite.	Poids de l'arsenic métallique trouvé.	Poids théorique de l'arsenic métallique introduit.
0gr.00475 d'acide arsénieux dans 50 centimètres cubes d'urine..	0.00350	0.00359
0gr.00470 — — ...	0.00352	0·00356
0gr.00001 — — ...	miroir visible.	
0gr.000001 — — ...	—	
0gr.00001 d'acide arsénieux dans 250 centimètres cubes d'urine concentrée à 50 centimètres cubes..........................	—	

On voit donc nettement que 0gr.000001 d'arsenic peut se retrouver dans l'urine malgré la présence des matières organiques.

Mayençon et Bergeret (1) ont décrit une nouvelle méthode pour la recherche de faibles traces d'arsenic ; ils se servaient de cette méthode pour s'assurer du fait de l'élimination de l'arsenic par les reins. Ils introduisent directement l'urine dans un appareil de Marsh et essayent le gaz qui se dégage au moyen d'un papier imprégné d'une solution de chlorure mercurique; la formation d'une tache jaune sur ce papier réactif indique la présence de l'arsenic. La tache jaune est due à la formation d'un composé qui, suivant H. Rose (2), contient 1 atome d'arsenic, 6 de mercure et 3 de chlore. En employant cette méthode, on obtient en cinq minutes une tache jaune en introduisant $^1/_{10}$ de centimètre cube d'une solution d'arséniate de potassium à 5 grammes par litre. Comme cette quantité d'arsenic introduite correspond à 0gr.000193 d'acide arsénieux, on peut dire qu'elle est moins délicate que la méthode que nous employons; elle est, dans tous les cas, moins sûre.

On a fait ensuite une série d'essais en employant comme matière organique l'extrait de 100 grammes de viande. Après oxydation et traitement à l'acide sulfurique, comme il a été indiqué plus haut, on obtint ainsi les résultats suivants :

Quantité d'arsenic introduite.	Poids de l'arsenic métallique trouvé.	Poids theorique de l'arsenic mtéallique ajouté.
0gr.001 d'acide arsénieux dans l'extrait de 100 grammes de bœuf....................................	0.00070	0.00075
0gr.001 —	0.00075	0.00075
0gr.002 —	6.00150	0.00151
0gr.002 —	0.00150	0.00151
0gr.003 —	0.00220	0.00227
0gr.003 —	0.00220	0.00227
0gr.004 —	0.00290	0.00303
0gr.004 —	0.00290	0.00303
0gr.005 —	0.00369	0.00378
0gr.005 —	0.00369	0.00378
0gr.005 —	0.00375	0.00378
0gr.005 —	0.00375	0.00378
0gr.00001 —	Miroir visible.	
0gr.000001 —	Léger miroir.	

Il nous semble donc évident que la matière organique qui existe dans ce cas en quantité considérable n'empêche pas de recueillir la totalité de l'arsenic. Il faut évidemment prendre certaines précautions; c'est ainsi qu'il ne faut pas introduire trop rapidement l'acide nº 4, qui pourrait alors donner lieu à une mousse gênante.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXIX, p. 118.
(2) *Handbook of Chemistry*, t. IV, p. 267.

SUR UN PROCÉDÉ DE DESTRUCTION TOTALE DES MATIÈRES ORGANIQUES
POUR LA RECHERCHE DES SUBSTANCES MINÉRALES TOXIQUES

Par M. le docteur A.-Gabriel Pouchet.

Le procédé que je vais décrire offre le grand avantage de réduire à leur minimum les pertes de substances minérales toxiques, et même, dans la plupart des cas, de les éviter entièrement, tout en arrivant à une destruction absolument complète des matières organiques, quelles que soient leur nature et leur origine. Il permet, en outre, de rechercher, dans le cours d'une seule opération, *toutes* les substances minérales toxiques qui peuvent se trouver mélangées à une matière organique ou organisée.

Le but de toute recherche toxicologique, c'est-à-dire la découverte et l'isolement de quantités extrêmement minimes de substances vénéneuses dans des mélanges de toutes sortes, est d'autant moins difficile à atteindre que la destruction des produits d'origine organique parmi lesquels se trouvent incorporés les poisons minéraux est plus parfaite. Un grand nombre de méthodes a été proposé pour arriver à ce résultat.

Certaines de ces méthodes, assez rapides d'ailleurs comme exécution, ont le grave inconvénient de fournir des liqueurs contenant toujours une quantité plus ou moins considérable de composés organiques qui nuisent beaucoup à la séparation et au dosage des toxiques minéraux. Telles sont, par exemple, les méthodes de destruction par le chlore en présence de l'eau (Jacquelain, Orfila), ou d'une lessive alcaline (Wœhler); par l'acide chlorhydrique ou azotique et le chlorate de potassium (Fresenius et Babo, Schneider); par l'eau régale (Malaguti et Sarzeaud, Béchamp). D'autres, telles que la déflagration avec le nitrate de potassium, la carbonisation nitrique ou sulfurique, ou nitrosulfurique (Flandin et Dauger, Millon, Béchamp, etc.), nécessitent un chauffage à une température assez élevée pour donner lieu à la perte au moins partielle de corps aisément volatils, comme le *plomb* et le *mercure*, dont les sels se réduisent si facilement en présence d'un excès de charbon. De plus, leur exécution demande un temps assez considérable pendant lequel il faut exercer une surveillance continuelle.

Le procédé de M. le docteur Armand Gautier, procédé d'une supériorité incontestable pour la recherche de l'*arsenic* et de l'*antimoine*, laisse les autres substances minérales toxiques mélangées à une proportion énorme de charbon qu'il est ensuite très-long et difficile de détruire complétement, sans perte d'une quantité plus ou moins appréciable du corps que l'on cherche à déceler.

C'est pour obvier à ces divers inconvénients que, dans une série de recherches toxicologiques entreprises depuis l'année 1878, j'ai cherché à modifier les procédés actuellement employés et à les transformer en une méthode applicable à tous les cas.

Le principe de cette méthode repose sur ce fait, de l'exactitude duquel j'ai eu soin de m'assurer au préalable, qu'il est possible de chauffer entre 300 et 400 degrés, en présence de charbon ou de composés organiques, des éléments minéraux contenus dans un mélange d'acide sulfurique et de sulfate acide de potassium.

Elle n'a donc de personnelle, outre le manuel opératoire sur lequel je m'étendrai un peu, que l'idée de détruire les composés organiques en les soumettant d'abord à l'action de l'acide azotique fumant en présence de sulfate acide de potassium, puis chauffant le mélange ainsi obtenu avec un grand excès d'acide sulfurique, chauffage qui peut se faire à un température assez élevée, sans qu'on ait à craindre les pertes par volatilisation, le sulfate de potassium existant toujours en grand excès dans le mélange et retenant les corps les plus facilement volatils ou décomposables, tels que les sels de mercure.

Voici les détails de l'opération :

Une quantité variant de 100 à 500 grammes de matière suspecte est mélangée, dans une grande capsule de porcelaine, à 25 pour 100 de son poids de sulfate acide de potas-

sium parfaitement pur, puis additionnée de son propre poids d'acide azotique fumant. L'attaque, très-violente au début, demande ensuite le concours d'une légère élévation de température.

Cette addition de bisulfate de potasse a pour but de prévenir l'inflammation spontanée du mélange au moment de la décomposition des produits nitrés par l'action de la chaleur. A cette période de l'opération, la masse se boursoufle et noircit sans prendre feu, ce à quoi il est impossible d'arriver pour certaines substances, comme la pulpe cérébrale, par exemple, à moins d'ajouter au préalable une quantité assez grande d'acide sulfurique qui nuit à la rapidité de l'action destructive de l'acide azotique.

Il convient même, pour certaines matières difficiles à détruire, comme les tissus chargés de graisses, d'ajouter encore une ou deux fois de l'acide azotique fumant et de chauffer de nouveau jusqu'à expulsion totale de l'acide en excès et des produits de décomposition des dérivés nitrés.

C'est à cette première phase de l'opération qu'il convient de s'arrêter, lorsqu'on a seulement en vue la recherche de l'*arsenic* ou de l'*antimoine*. Je reviendrai tout à l'heure sur ce point.

On ajoute alors de l'acide sulfurique pur à 66° Baumé, en grand excès, de façon que toute la masse soit bien liquide, et on chauffe à une température voisine du point d'ebullition de l'acide sulfurique. Par un chauffage soutenu, et en rajoutant, au besoin, de l'acide sulfurique, tous les composés organiques qui pourraient avoir échappé à l'action de l'acide azotique fumant sont détruits et le charbon complétement oxydé; il se dégage, outre les vapeurs blanches d'acide sulfurique volatilisé, une grande quantité d'acide sulfureux, et le mélange prend peu à peu une teinte claire et devient limpide.

Il est bon, pour détruire sûrement les dernières traces de produits organiques, de laisser refroidir la capsule et de projeter dans le liquide clair quelques cristaux de nitrate de potassium pur.

En chauffant de nouveau jusqu'à la production d'abondantes vapeurs blanches d'acide sulfurique monohydratè, on doit obtenir finalement un liquide à peine coloré, se prenant en masse par le refroidissement et renfermant, à l'état de sulfates et en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, tous les éléments minéraux contenus dans la matière suspecte.

La masse saline, refroidie, est alors dissoute à l'ébullition dans l'eau, la liqueur amenée au volume de 1 litre environ (quand on opère sur 200 ou 300 grammes de matière fraîche), et, SANS FILTRATION PRÉALABLE, soumise à l'électrolyse à l'aide d'une pile de quatre éléments moyens de Bunsen ou d'une pile à gaz de Clamond. Cette dernière est préférable à cause de la constance du courant.

En se servant d'électrodes en platine, la lame située au pôle négatif se recouvre assez rapidement d'un enduit gris-noirâtre ou métallique, suivant la nature du corps qui se dépose; et, si l'on a soin de laisser marcher l'électrolyse pendant un temps suffisant (vingt-quatre heures, au minimum), il est possible d'effectuer le dosage du corps toxique lorsqu'il existe en quantité pondérable.

Pour la recherche du *mercure*, une lame d'or doit être substituée à la lame de platine du pôle négatif.

La détermination soit *qualitative*, soit *quantitative* de l'élément toxique, se fait ensuite par les méthodes habituelles sur lesquelles je n'ai pas à insister ici.

Si l'on a intérêt à effectuer la recherche de l'*arsenic* et de l'*antimoine*, on devra, après la première partie de l'opération et avant l'addition de l'acide sulfurique, traiter par l'eau bouillante la masse charbonneuse refroidie et pulvérisée, et suivre alors très-rigoureusement pour cette solution aqueuse la marche indiquée par M. le docteur Armand Gautier (1).

Le charbon mélangé au résidu insoluble sera de nouveau additionné de 25 pour 100

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, août 1875.

de son poids de bisulfate de potasse; le tout additionné d'une quantité suffisante (10 fois le poids, au moins) d'acide sulfurique concentré, et l'opération continuée comme il est dit ci-dessus. M. le docteur Gautier a montré dans le travail que je viens de citer, et j'ai eu bien des fois l'occasion de vérifier ce fait, que le charbon retient *en totalité* les métaux toxiques.

Au moyen de ce procédé, en somme, assez rapide, puisque l'on peut en douze heures préparer une liqueur d'électrolyse en opérant sur 200 à 300 grammes de matière suspecte, j'ai pu *doser* dans un très-grand nombre de recherches des quantités de *plomb* ne dépassant pas souvent *un $^1/_2$ milligramme pour 100 grammes de matière première*, dans des conserves alimentaires, et dans l'urine ou les divers organes (cerveau, moelle, foie, os, muscles) d'individus morts d'intoxication saturnine.

J'ai pu également déceler très-nettement le *mercure* (par la réaction de l'iode) dans un foie en dégénérescence graisseuse, auquel on avait ajouté *un $^1/_2$ milligramme de mercure* à l'état de sublimé pour 200 grammes de matière organique.

Ce sont ces résultats qui m'ont engagé à publier ce procédé en détail.

MÉTHODE ARÉOMÉTRIQUE

Pour doser le beurre dans le lait,

Par le docteur Fr. SOXHLET,

Professeur à l'École polytechnique de Munich.

Pour doser le beurre dans le lait, on ne connaît jusqu'à présent qu'une seule méthode qui donne des résultats absolument sûrs, c'est la méthode analytique. Elle est fort compliquée et ne peut être maniée que par des chimistes spéciaux. On a cherché à la remplacer par des procédés plus simples; mais tous ceux qui ont été proposés pèchent par un degré d'exactitude insuffisant. Le meilleur d'entre eux est l'essai lactobutyrométrique de Marchand, perfectionné par Tollens et Schmidt; mais il laisse également à désirer sous le rapport de la rigueur des résultats. D'après les expériences du professeur Tollens lui-même, cet essai donne avec le même lait des différences de 0 3 et 0.56 pour 100 ou 10 et 16 pour 100 du beurre total, différences qui, dans plusieurs circonstances, sont assez importantes pour qu'il ne faille pas les négliger.

La méthode dont la description suit, sans être moins commode que la lactobutyrométrique, est en même temps aussi rigoureuse que le dosage analytique.

Elle est basée sur le principe suivant, qui n'a encore été appliqué dans aucun procédé pour essayer le lait :

Lorsqu'on agite ensemble des quantités déterminées de lait, de solution de potasse et d'éther, le beurre se dissout complètement dans l'éther et se rassemble à la surface sous forme d'un liquide parfaitement transparent. Une petite portion d'éther, ne contenant pas de graisse (1), reste dissoute dans la couche sous-jacente. Cette portion d'éther est très-constante dans certaines limites. Le reste de l'éther forme avec le beurre une solution d'autant plus concentrée que celui-ci est plus abondant dans le lait. Le degré de concentration de cette solution et, par suite, la quantité de beurre qu'elle renferme, peut s'obtenir au moyen de la densité, et cela aussi exactement que l'on peut connaître la quantité d'eau contenue dans l'alcool en se servant de l'alcoomètre; car, entre les densités du beurre et de l'éther, la différence est aussi grande qu'entre celles de l'eau et de l'alcool.

---

(1) L'éther saturé d'eau ne dissout pas une trace de corps gras.

DISPOSITIONS NÉCESSAIRES POUR L'EXÉCUTION DE LA MÉTHODE

I. — Un appareil pour la recherche de la densité, plus trois tubes gradués pour mesurer le lait, la potasse et l'éther et plusieurs bouteilles pour agiter.

II. — Une solution de potasse d'une densité de 1.26 à 1.27. On la prépare en dissolvant 400 grammes de potasse caustique dans un $^1/_2$ litre d'eau et en ajoutant de l'eau jusqu'au litre après le refroidissement; ou bien on met en contact 400 grammes de potasse caustique avec 870 grammes d'eau.

III. — De l'éther aqueux (saturé d'eau). On agite vigoureusement et à plusieurs reprises de l'éther du commerce avec 0.1 ou 0.2 de son volume d'eau, puis on soutire l'éther.

IV. — De l'éther ordinaire.

V. — Un vase d'au moins 4 litres de capacité contenant de l'eau, qu'il faut porter à la température de 17 à 18° centigrades. Si l'on veut faire plusieurs essais à la fois, le vase doit être plus grand. Suivant que la température de la pièce est élevée ou basse, on prend pour température initiale 17 ou 18 degrés.

MODE D'EXÉCUTION

On agite le lait à froid et on l'amène à la température de 17°.$^1/_2$ centigrades (17-18°) en l'échauffant ou en le refroidissant.

On mesure 200 centimètres cubes de ce lait, en l'aspirant dans la grande pipette jusqu'au trait dont elle est marquée; on fait couler cette quantité dans l'une des bouteilles de 300 centimètres cubes de capacité et on souffle dans la pipette afin de la vider complétement.

On mesure de même 10 centimètres cubes de solution de potasse avec la petite pipette; on les verse dans le lait, on agite avec soin et on ajoute 60 centimètres cubes d'éther aqueux, que l'on mesure à l'aide de la pipette correspondante.

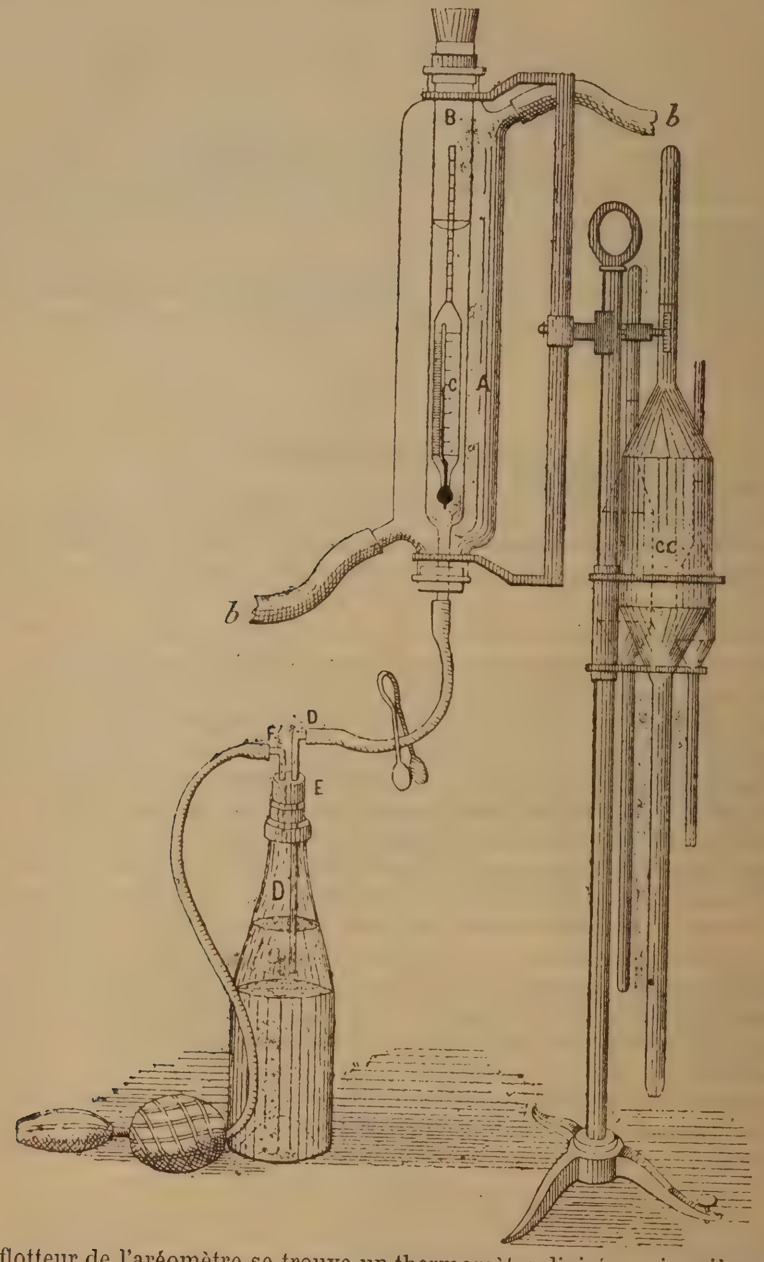
Au moment où on le mesure, l'éther doit avoir une température de 16.5°-18.5° centigrades. La bouteille ayant été fermée avec un bouchon de liége ou mieux de caoutchouc, on l'agite vigoureusement pendant une demi-minute et on la place dans le vase contenant de l'eau à 17-18 degrés; on agite très-doucement pendant un quart d'heure en donnant trois ou quatre secousses dans la direction verticale; puis on laisse reposer un quart d'heure. Au bout de ce temps, une couche transparente s'est rassemblée à la partie supérieure de la bouteille. On accélère la formation de cette couche en imprimant vers la fin un léger mouvement de rotation au liquide. Il est indifférent que tout le beurre se soit réuni à la surface ou une partie seulement, pourvu qu'il y en ait suffisamment pour que l'aréomètre puisse surnager. La solution doit être parfaitement limpide. Lorsque le lait est très-riche en beurre, la séparation dure plus d'un quart d'heure; quelquefois, mais exceptionnellement, une ou deux heures. Dans ce cas, il est bon de coucher horizontalement les bouteilles. Les gouttelettes adipeuses ont alors moins de chemin à faire pour arriver à la surface, ce qui favorise d'autant la formation de la couche. En redressant les bouteilles, on aura soin de leur imprimer un léger mouvement de rotation.

Pour l'intelligence des manipulations suivantes, nous allons décrire l'appareil figuré ci-contre et destiné à déterminer la densité de la solution graisseuse.

Sur un pied vertical est fixé un support servant à maintenir le tube réfrigérant A aux orifices d'écoulement duquel sont adaptés de courts tubes de caoutchouc. Ce support peut glisser le long du pied vertical au moyen d'un anneau; il est, en outre, mobile autour d'un axe horizontal, de sorte que le tube A puisse prendre une position horizontale.

Au centre du tube réfrigérant se trouve un tube de verre B, plus large de 2 millimètres que le flotteur de l'aréomètre qu'il est destiné à recevoir; il porte, fixées au fond, trois pointes dirigées en dedans afin d'empêcher l'obstruction par l'aréomètre. L'orifice de ce tube peut être bouché par un liége. L'aréomètre C porte sur sa tige une échelle où sont

marqués des degrés depuis 66 jusqu'à 43, qui correspondent aux densités de 0.776 à 0.743, à 17°.5 centigrades. Les degrés sont divisés en demies par des traits plus fins et plus courts.



Dans le flotteur de l'aréomètre se trouve un thermomètre divisé en cinquièmes de degré d'après l'échelle centigrade et sur lequel on peut lire jusqu'aux dixièmes de degré. A la partie rétrécie du tube B, qui traverse le fond du réfrigérant A, est fixé, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, un tube de verre D recourbé à angle droit. Ce tube s'engage dans un bouchon perforé que traverse aussi un second tube recourbé F. Le tube de caoutchouc peut être comprimé à l'aide d'une vis de pression.

Le pied vertical porte en même temps les trois tubes pour mesurer le lait, la potasse et l'éther.

Voici maintenant comment on se sert de cet appareil. On plonge dans le vase rempli d'eau le tube de caoutchouc fixé au tube d'écoulement latéral inférieur du réfrigérant; on aspire par le tube de caoutchouc supérieur jusqu'à ce que l'intervalle laissé par l'éprouvette B se remplisse d'eau, puis on ferme, en réunissant les bouts des deux tubes, au moyen d'un tube de verre. On retire le bouchon de la bouteille à agiter, on le remplace par le liége E et on enfonce le long tube recourbé de manière que son extrémité arrive près de la limite de la couche d'éther, comme on le voit sur la figure.

Après avoir introduit le petit soufflet en caoutchouc dans le tube recoubé F et soulevé le bouchon du tube C, on desserre la vis de pression et l'on presse très-doucement le ballon de caoutchouc G. La solution adipeuse monte dans le tube B et soulève l'aréomètre; dès que celui-ci flotte, on serre la vis de pression et on enfonce le bouchon du tube B pour empêcher l'évaporation de l'éther. On attend une ou deux minutes pour laisser la température devenir uniforme et on lit le niveau sur l'échelle graduée. Pour faire cette lecture, on amènera, autant que possible, l'instrument au centre du liquide en inclinant convenablement le tube réfrigérant. On lit le degré qui coïncide avec la partie moyenne de la courbe inférieure du ménisque. On obtient ainsi facilement des cinquièmes de demi-degré ou dixièmes de degré, c'est-à-dire des unités du quatrième ordre décimal.

La densité changeant avec la température, il faut tenir compte ici de la température de la solution d'éther. A cet effet, on observe le thermomètre qui se trouve dans le flotteur, un peu avant ou après la lecture du degré de l'aréomètre. Si la température est de 17°.5, l'indication de l'aréomètre est exacte; dans le cas contraire, il faut ramener la densité observée à celle qui correspond à 17°.5, ce qui se fait très-facilement. Pour chaque degré au-dessus de 17°.5, on ajoute 1 degré au nombre marqué par l'aréomètre; pour chaque degré au-dessous de 17°.5, on diminue ce nombre de 1 degré (1). Exemple : On lit 58°.9 à 16°.8 centigrades; nombre de degrés véritable, 58.2. On lit 47°.6 18°.4; degrés rapportés à la température normale, 48°.5. La température de l'eau réfrigérante doit osciller entre 16°.5 et 18°.5. La densité à 17°.5 étant connue, on trouve directement, au moyen de la table ci-après, page 240, la proportion du beurre exprimée en centièmes du poids du lait.

L'essai terminé, il s'agit de mettre l'appareil en état de pouvoir servir à l'essai suivant. On retire le bouchon de liége de la bouteille à agiter et on y fait refluer la solution adipeuse. On remplit ensuite le tube C avec de l'éther ordinaire, qu'on laisse écouler également, puis on dessèche toutes les parties de l'appareil, en y envoyant un fort courant d'air à l'aide du soufflet de caoutchouc fixé à la longue branche du tube D. Pendant cette opération, on incline le réfrigérant dans divers sens, afin de déplacer le flotteur.

Toute la recherche de la densité, y compris le nettoyage de l'appareil, dure à peine cinq minutes. Par ce mode de nettoyage on prévient l'objection de la fragilité de l'aréomètre, car on n'a jamais besoin de le retirer de l'appareil. Pour introduire l'aréomètre une première fois, on remplit le tube C aux trois quarts avec de l'éther, on y place l'instrument, puis on procède comme pour le nettoyage. Le beurre exigeant une demi-heure pour se déposer, un essai ne peut être terminé avant quarante ou quarante-cinq minutes; néanmoins on peut exécuter cinq essais en une heure, si on les entreprend simultanément. Cette méthode est donc très-expéditive.

Pour l'exactitude des résultats, il est indispensable que l'aréomètre soit juste et que le thermomètre du flotteur soit exact à 0.1 près, au moins pour les températures de 16°.5 à 18°.5 centigrades.

M. Johannes Greiner, à Munich, construit ces instruments avec toute l'exactitude désirable. La même maison fournit aussi l'appareil complet.

Nous renvoyons au Mémoire original pour les expériences détaillées par lesquelles l'auteur justifie sa méthode.

---

(1) Le même calcul s'applique aussi aux fractions de degré.

TABLE donnant la proportion du lait dans le beurre, en centièmes du poids, d'après la densité de la solution d'éther à 17° centigrades (1).

DENSITÉ	BEURRE	DENSITÉ	BEURRE	DENSITÉ	BEURRE	DENSITÉ	BEURRE	DENSITÉ	BEURRE	DENSITÉ	BEURRE
	p. 100		p. 100		p, 100		p. 100		p 100		p. 100
43	2.07	**47**	2.52	**51**	3.00	**55**	3.49	**59**	4.03	**63**	4.63
43.1	2.08	47.1	2.54	51.1	3.01	55.1	3.51	59.1	4.04	63.1	4.64
43.2	2.09	47.2	2.55	51.2	3.03	55.2	3.52	59.2	4.06	63.2	4.66
43.3	2.10	47.3	2.56	51.3	3.04	55.3	3.53	59.3	4.07	63.3	4.67
43.4	2.11	47.4	2.57	51.4	3.05	55.4	3.55	59.4	4.09	63.4	4.69
43.5	2.12	47.5	2.58	51.5	3.06	55.5	3.56	59.5	4.11	63.5	4.70
43.6	2.13	47.6	2.60	51.6	3.08	55.6	3.57	59.6	4.12	63.6	4.71
43.7	2.14	47.7	2.61	51.7	3.09	55.7	3.59	59.7	4.14	63.7	4.73
43.8	2.16	47.8	2.62	51.8	3.10	55.8	3.60	59.8	4.15	63.8	4.75
43.9	2.17	47.9	2.63	51.9	3.11	55.9	3.61	59.9	4.16	63.9	4.77
44	2.18	**48**	2.64	**52**	3.12	**56**	3.63	**60**	4.18	**64**	4.79
44.1	2.19	48.1	2.66	52.1	3.14	56.1	3.64	60.1	4.19	64.1	4.80
44.2	2.20	48.2	2.67	52.2	3.15	56.2	3.65	60.2	4.20	64.2	4.82
44.3	2.22	48.3	2.68	52.3	3.16	56.3	3.67	60.3	4.21	64.3	4.84
44.4	2.23	48.4	2.70	52.4	3.17	56.4	3.68	60.4	4.23	64.4	4.85
44.5	2.24	48.5	2.71	52.5	3.18	56.5	3.69	60.5	4.24	64.5	4.87
44.6	2.25	48.6	2.72	52.6	3.20	56.6	3.71	60.6	4.26	64.6	4.88
44.7	2.26	48.7	2.73	52.7	3.21	56.7	3.72	60.7	4.27	64.7	4.90
44.8	2.27	48.8	2.74	52.8	3.22	56.8	3.73	60.8	4.29	64.8	4.92
44.9	2.28	48.9	2.75	52.9	3.23	56.9	3.74	60.9	4.30	64.9	4.93
45	2.30	**49**	2.76	**53**	3.25	**57**	3.75	**61**	4.32	**65**	4.95
45.1	2.31	49.1	2.77	53.1	3.26	57.1	3.76	61.1	4.33	65.1	4.97
45.2	2.32	49.2	2.78	53.2	3.27	57.2	3.78	61.2	4.35	65.2	4 98
45.3	2.23	49.3	2.79	53.3	3.28	57.3	3.80	61.3	4.36	65.3	5.00
45.4	2.34	49.4	2.80	53.4	3.29	57.4	3.81	61.4	4.37	65.4	5.02
45.5	2.35	49.5	2.81	53.5	3.30	57.5	3.82	61.5	4.39	65.5	5.04
45.6	2.36	49.6	2.83	53.6	3.31	57.6	3.84	61.6	4.40	65.6	5.05
45.7	2.37	49.7	2.84	53.7	3.33	57.7	3.85	61.7	4.42	65.7	5.07
45.8	2.38	49.8	2.86	53.8	3.34	57.8	3.87	61.8	4.44	65.8	5 09
45.9	2.39	49.9	2.87	53.9	3.35	57.9	3.88	61.9	4.46	65.9	5.11
46	2.40	**50**	2.88	**54**	3.37	**58**	3.90	**62**	4.47	**66**	5.12
46.1	2.42	50.1	2.90	54.1	3.38	58.1	3.91	62.1	4.48		
46.2	2.43	50.2	2.91	54.2	3.39	58.2	3.92	62.2	4.50		
46.3	2.44	50.3	2.92	54.3	3.40	58.3	3.93	62.3	4.52		
46.4	2.45	50.4	2.93	54.4	3.41	58.4	3.95	62.4	4.53		
46.5	2.46	50.5	2.94	54.5	3.43	48.5	3.96	62.5	4.55		
46.6	2.47	50.6	2.96	54.6	3.45	58.6	3.98	62.6	4.56		
46.7	2.49	50.7	2.97	54.7	3.46	58.7	3.99	62.7	4.58		
46.8	2.50	50.8	2.98	54.8	3.47	58.8	4.01	62.8	4.59		
46.9	2.51	50.9	2.99	54.9	3.48	58.9	4.02	62.9	4.61		

(1) Au lieu du nombre complet de la densité, on n'a donné ici que les 2, 3, et 4[es] chiffres décimaux. Ainsi, 43.0 correspond à la densité 0.7430.

SUR LES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DU CELLULOÏDE

Par M. Fr. Boekmann.

Avant d'exposer les résultats de mes recherches sur cette remarquable substance, je dirai quelques mots sur sa fabrication. Le celluloïde s'obtient en traitant la pyroxyline par le camphre fondu, sous pression, ou par une solution alcoolique de camphre ; on le produit encore en faisant réagir sur la pyroxyline le camphre mélangé soit avec de l'éther-alcool, soit avec de l'alcool méthylique. Les deux dernières méthodes sont employées aujourd'hui de préférence. Celle par l'éther-alcool est suivie dans la fabrique de Magnus et Comp., à Berlin; celle par l'alcool méthylique, dans la fabrique de Stains, près Paris. La fabrique de Stains prépare incontestablement le meilleur celluloïde de notre continent. Des couleurs vives et un travail agréable distinguent ses produits et compensent largement leur prix de $^1/_4$ ou de $^1/_3$ plus élevé.

Le celluloïde est fourni ordinairement en plaques d'environ 30×75^{cm} de surface ou en bâtons de 1 mètre de longueur. Le celluloïde brut a la couleur blonde de la corne ; cependant on a généralement l'habitude de le teindre. Actuellement c'est coloré en imitation de corail qu'il est le plus goûté.

Le celluloïde, teint ou non, est translucide. Les contours des objets sont encore parfaitement reconnaissables à travers une plaque de celluloïde de 4 millimètres d'épaisseur, colorée en rouge, par exemple.

Pour mes recherches, j'ai eu à ma disposition des plaques et des bâtons de celluloïde provenant de la fabrique de Stains et d'une fabrique de Londres.

Je me suis servi de ce celluloïde après l'avoir réduit en limaille, excepté pour les expériences ayant pour objet la densité et les propriétés aux températures élevées. Les quelques brins de fer entraînés de la lime étaient extraits à l'aide d'un aimant.

Les pesées du celluloïde doivent être exécutées rapidement, car, à l'état divisé, il est très-hygrométrique. Sur le celluloïde en limaille les matières chimiques agissent évidemment plus vite que sur des morceaux volumineux.

PROPRIÉTÉS DU CELLULOÏDE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE

Le celluloïde ne peut être amené à faire explosion ni par la chaleur agissant directement en l'échauffant, ni par le choc, ni par le frottement ; il ne peut prendre feu qu'au contact d'un corps qui est lui-même allumé. Les corps en ignition le rendent incandescent. Sous l'action d'une source de chaleur concentrée, de la flamme d'une lampe, par exemple, le celluloïde prend feu à une distance de 20 centimètres au-dessus de l'orifice supérieur de la cheminée, c'est-à-dire à la distance où le papier aussi commence à se roussir et à dégager de la fumée.

Lorsqu'on souffle la flamme du celluloïde allumé, il reste incandescent. Le camphre distille au milieu d'un nuage de fumée, et la pyroxyline subit une combustion incomplète aux dépens de son propre oxygène. Il reste une partie du carbone non comburé formant le squelette de la substance primitive, une autre partie cependant en tombe en cendres.

Dans le celluloïde incandescent, on peut distinguer deux zones différentes : une zone en fusion, très-étroite, d'où se dégage de la vapeur de camphre, et une large zone de charbon, au milieu de laquelle est une tache rouge. En soufflant dessus, la tache s'étend rapidement sur la plus grande partie de la zone charbonneuse, qui tombe en cendres. En détachant la partie en ignition, on arrête aussitôt la propagation de l'incandescence. J'ai vu un celluloïde, dont la provenance ne m'était pas connue, et dans lequel l'incandescence ne se propageait pas quand on soufflait la flamme. Lorsqu'on chauffe du celluloïde dans un creuset de platine fermé par un couvercle, il se dégage d'abondants nuages d'une fumée gris jaunâtre; le couvercle et les parois du creuset sont tapissés d'un sublimé

ayant les couleurs que prend l'acier pendant le recuit; au fond du creuset, on trouve une charpente très-fine, carbonisée, qui a conservé la forme du celluloïde. En jetant du celluloïde dans une capsule chauffée au rouge, une flamme en jaillit au même instant; ce sont les vapeurs de camphre et les gaz qui brûlent. Le charbon qui reste se consume sans flamme et finit par tomber en poussière. La quantité de cendres résultant de la combustion du celluloïde varie très-peu pour les produits des différentes fabriques.

J'ai trouvé, sous ce rapport, les nombres suivants :

Celluloïde en plaques de Stains...	1gr.0652 ont donné	0.0168	ou	1.58	pour 100 de cendres.
	1gr.3110 —	0.0202		1.54	—
Celluloïde en bâtons de Stains....	1gr.3129 —	0.0181		1.37	—
	1gr.5186 —	0.0200		1.31	—
Celluloïde en plaques de Londres.	1gr.3110 —	0.0286		2.18	—
	3gr.0182 —	5.0640		2.12	—

Plongé dans l'eau bouillante ou chauffé dans des boîtes plates par la vapeur, le celluloïde devient plastique et peut prendre toutes les formes. Il peut se souder à lui-même et se combiner avec des lamelles métalliques dont on l'incruste. Grâce à ces précieuses propriétés, le celluloïde est susceptible de très-nombreuses applications : fabrication d'objets de parure, peignes, dents artificielles, etc.

La densité du celluloïde varie également très-peu avec son origine. Les différences ont pour cause une légère variation dans sa composition et dans la pression plus ou moins grande qu'il a subie.

Celluloïde en plaques de Stains :	Densité = 1.3543 et 1.3512.	Moyenne = 1.3527
Celluloïde en bâtons de Stains :	Densité = 1.3112 et 1.3094.	Moyenne = 1.3103
Celluloïde en plaques de Londres :	Densité = 1.3928 et 1.3924.	Moyenne = 1.3926

Action de l'éther sur le celluloïde. — Le celluloïde étant chauffé avec de l'éther (avec emploi d'un réfrigérant à reflux), tout le camphre entre en dissolution et peut être séparé de la pyroxyline par le filtre. Pour doser analytiquement la pyroxyline par ce procédé, on place le celluloïde en limaille sur un filtre séché à 100 degrés et on le lave avec de l'éther chaud. La solution d'éther qui a passé, est chauffée de nouveau et reversée encore deux fois sur le filtre. On renouvelle l'éther trois fois de manière à laver environ douze fois avec ce liquide. Cela suffit pour l'extraction complète du camphre.

Deux dosages de celluloïde en bâtons ont donné :

Pyroxyline.................	64.89
Camphre..................	32.86
Cendre....................	2.25
	100.00

Pour le celluloïde en plaques, on a trouvé :

Pyroxiline.................	73.70
Camphre..................	22.79
Cendre....................	3.51
	100.00

Dans le celluloïde de Stains, le rapport de la pyroxyline au camphre est comme 1 à 2; dans celui de Londres, comme 1 à 3.

Action de l'alcool absolu. — Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures du celluloïde en limaille dans l'alcool absolu, en se servant d'un réfrigérant ascendant, la liqueur devient légèrement visqueuse; en ajoutant de l'eau, la pyroxyline dissoute se sépare sous la forme d'une gélatine qui, évaporée au bain-marie, abandonne une quantité notable de pyroxyline. La proportion de celluloïde soluble dans l'alcool absolu varie de 35 à 39 pour 100.

La solubilité partielle de la pyroxyline dans l'alcool absolu peut surprendre au premier abord; elle s'explique cependant, car la pyroxyline est soluble à l'aide de la pression dans une solution alcoolique de camphre. Ici le camphre du celluloïde se dissout d'abord,

et il suffit ensuite d'une légère pression, comme celle qui est produite par l'emploi du réfrigérant ascendant, pour dissoudre une partie de la pyroxyline.

Action de l'éther-alcool. — Le celluloïde en limaille se dissout dans l'éther-alcool même à la température ordinaire. La cendre et la matière colorante restent seules à l'état insoluble.

Action de l'esprit de bois. — Il agit comme l'éther. On place le celluloïde sur un filtre séché à 100 degrés et on le lave à plusieurs reprises avec de l'esprit de bois chaud. Dans cette opération, j'ai obtenu des chiffres trop élevés pour la pyroxyline, ce qui pouvait tenir à ce que l'alcool méthylique n'était pas pur. La proportion de pyroxyline était de 72.42 pour 100 pour du celluloïde en cylindres et de 78.78 pour 100 pour le celluloïde en plaques.

Comme l'éther, l'alcool méthylique dissout le camphre et précipite la pyroxyline.

Action d'une solution de soude. — Le celluloïde se dissout assez bien dans une solution aqueuse de soude concentrée et bouillante. La solution se colore d'abord en jaune clair, puis en brun. Une petite portion de celluloïde reste à l'état insoluble.

Le camphre du celluloïde dissous se volatilise et se dépose en cristaux sur l'entonnoir adapté à la cornue. Desséchés avec du papier buvard, ces cristaux ont le même point de fusion que le camphre (175 degrés).

Action de l'acide nitrique. — Le celluloïde se dissout rapidement dans l'acide nitrique chaud, qui, sur 1 volume, ne renferme pas plus de 1.5 volume d'eau. Le camphre se volatilise, reconnaissable à son point de fusion. Il reste 0.5 pour 100 de substance insoluble. La partie liquide, en traversant le filtre, laisse sur celui-ci un résidu solide jaune rougeâtre, dont la quantité dépend du degré de concentration de l'acide et de la durée de son action. Par plusieurs analyses, j'ai trouvé, dans la partie filtrée de la solution nitrique du celluloïde, de 10 à 35 pour 100 de résidu sec et 17 pour 100 après calcination.

Action de l'acide acétique. — Traité par l'acide acétique concentré avec emploi d'un réfrigérant à reflux, le celluloïde en limaille se dissout rapidement. En ajoutant de l'eau à la solution, la pyroxyline et le camphre se précipitent. On verse la liqueur précipitée par l'eau dans une capsule de platine et on l'évapore à plusieurs reprises en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Le camphre et la plus grande partie de l'acide acétique ayant chassés, on passe sur un filtre séché à 100 degrés. Les résultats obtenus sont cependant été trop élevés. On a trouvé, pour le celluloïde de Stains en cylindre, 69.29 pour 100 de pyroxyline.

Action de l'acide sulfurique. — Le celluloïde se dissout dans l'acide sulfurique chaud et modérément étendu ; dans l'acide concentré, il est complètement carbonisé.

AUTRES PROPRIÉTÉS REMARQUABLES DU CELLULOÏDE

Le celluloïde renferme aussi du gaz (probablement de l'air) qui y est emprisonné ; lorsqu'on traite la substance par les réactifs ou lorsqu'on la plonge dans l'eau froide, le gaz s'en échappe en nombreuses bulles.

Le celluloïde en plaques présente un inconvénient : c'est qu'au sortir des presses, elles ne restent pas planes, mais se recoubent vers leurs bords.

La matière colorante rouge avec laquelle on teint le celluloïde, sous l'influence de la chaleur, passe au violet, puis au noir et redevient rouge par le refroidissement.

Traitée par l'acide chlorhydrique, elle blanchit et dégage du chlore ; c'est donc du minium.

Conclusions. — Les diverses sortes de celluloïdes qui ont été examinées par moi ne renferment pas de fulmicoton (hexanitrate de cellulose), mais de la pyroxyline de collodion. Ce qui le prouve, c'est la solubilité parfaite du celluloïde dans l'éther-alcool à la température ordinaire. Le celluloïde n'est pas une combinaison chimique dans le vrai sens du mot ; on devrait plutôt le considérer comme une combinaison d'une espèce particulière, analogue au cuir.

SUR LA FABRICATION DU SULFATE DE SOUDE PAR LE PROCÉDÉ DIRECT

Par M. John Hargreaves (1).

Ce procédé a été exposé il y a déjà environ une dizaine d'années et sa supériorité sur l'ancien procédé est aujourd'hui bien reconnue. On ne s'occupera pas ici de la partie chimique de l'opération, que chacun connaît, et on se bornera à donner quelques détails techniques.

Une des principales difficultés pratiques de l'établissement d'un appareil a été l'installation des cylindres dans lesquels on opère la transformation du chlorure en sulfate. On a été amené successivement, dans le but de diminuer les fuites et les pertes de chaleur par rayonnement, à les disposer de la manière suivante : L'appareil se compose de douze cylindres de $5^{m}.50$ de diamètre sur $3^{m}.60$ de hauteur pouvant contenir chacun de 55 à 60 tonnes de sulfate. Chaque cylindre porte une seule ouverture pour effectuer le déchargement. Le travail de maçonnerie est très-simplifié. Il consiste en un cercle de 20 centimètres d'épaisseur autour de chaque cylindre et en un bâti général enveloppant toute la série. Avant de commencer une opération, on coule du laiton dans toutes les parties non minées. L'acide chlorhydrique passe de l'extrémité du tuyau de circulation à un tuyau placé au-dessus de la double rangée de cylindres.

Nous ferons remarquer de suite que la marche de l'opération exige peu de combustible; on emploie fréquemment, pour chauffer, les cendres tamisées des autres fourneaux. Il faut moins de 125 kilogrammes de ce combustible pour une tonne de sulfate ; le prix du chauffage est donc presque nul.

Le sel qui doit être rendu aussi poreux que possible, était d'abord préparé en humectant du sel ordinaire avec de l'eau, puis façonnant en plaquettes la masse humide, la desséchant sur des tablettes chauffées par la partie inférieure, puis broyant ces plaquettes. Le sel ainsi obtenu entre directement en fabrication. Cette manipulation se fait maintenant au moyen de machines. Le mouillage est effectué par la vapeur perdue des moteurs; le sel est placé dans des sortes de caisses où on l'agite mécaniquement en même temps qu'on fait arriver la vapeur. Il passe de là sur une bande sans fin formée par une série de plaques de fer, il est ensuite coupé en pièces convenables. De là il entre dans le four à dessécher où il est placé en contact direct avec les produits de la combustion. Enfin, il arrive à l'extrémité du système dans des conditions convenables pour pouvoir être de suite employé. Il est absolument nécessaire que ce sel soit bien poreux pour permettre aux gaz de circuler et à la réaction de se produire.

On peut faire varier la nature du sel à employer suivant l'usage auquel on destine le sulfate de soude. Quand on doit transformer le sulfate en carbonate, on emploie le sel impur et, en général, toutes les espèces de sel à bon marché. Quand on veut appliquer le sulfate à la préparation des glaces, on prend un sel de meilleure qualité et ne renfermant surtout que des traces de fer.

M. Otto Pohl prépare un sel qui donne d'excellents résultats pour la fabrication du sulfate de soude par le procédé direct. Son système consiste à évaporer des eaux salées de quelque origine que ce soit, en amenant à leur surface les produits de la combustion ; en même temps que ces produits échauffent par la partie inférieure une autre quantité d'eau salée placée dans une chaudière au-dessus de la précédente. Ce système est plus économique que celui généralement employé dans les usines, à la fois au point de vue du travail, de l'espace occupé par les appareils et du combustible.

Toutes les substances carbonatées que renferme le sel se transforment rapidement en donnant du sulfate.

(1) *Chemical News*, t. LXII, p. 322.

Quand la fabrication est en marche, voici comment se pratiquent les opérations : Un cylindre étant rempli de sel, on le place en queue de la série et il arrive rapidement sous la double action du foyer et des gaz chauds venant des cylindres précédents, à la température de l'opération (c'est-à-dire environ 400° centigrades). Aussitôt que la formation du sulfate commence, la température s'élève rapidement, rendant ainsi inutile le chauffage direct, jusqu'à ce que, en raison de la petite quantité de chlorures restant, la chaleur exercée par l'action chimique diminue.

Au fur et à mesure que le mélange s'appauvrit en chlorure de sodium, on le rapproche de la source d'acide sulfureux, de sorte que la quantité de cet acide qui passe dans le cylindre s'accroît journellement, jusqu'au moment où celui-ci devient le premier de la série. Il reçoit alors tous les gaz chauds du foyer et les dernières quantités de chlorures sont entièrement décomposées.

Le temps nécessaire pour effectuer la décomposition totale du contenu d'un cylindre varie suivant la nature du sel et la capacité des appareils employés, mais, dans les conditions ordinaires, il ne dépasse pas vingt et un jours et elle est souvent terminée en moins de quatorze jours.

Lorsque le clorure du cylindre de tête est entièrement décomposé, on isole celui-ci en fermant le registre qui amène l'acide sulfureux, puis on met le cylindre suivant, devenant ainsi le premier de la série, en communication directe avec les gaz du foyer.

On dégage aussitôt le sulfate par la porte ménagée à cet effet, et, sans attendre, on remplit à nouveau de sel marin. Les ouvertures sont refermées, le cylindre devient le dernier de la série, et ainsi de suite.

Pour fabriquer une tonne de sulfate de soude par semaine, il faut une capacité de cylindre de 170 à 180 pieds cubes.

Les fours à pyrite sont les mêmes que ceux employés dans l'ancien procédé, si ce n'est qu'on évite les pertes de chaleur. Le tirage des fours est obtenu au moyen de cheminées placées entre les cylindres et les condenseurs. La vapeur perdue des machines, après avoir été surchauffée par les produits de la combustion, est mélangée avec l'acide sulfureux dans les fours et fournit ainsi la vapeur d'eau nécessaire à la décomposition des chlorures. En outre que ce procédé est économique, il permet de régler plus aisément la quantité de vapeur à introduire dans l'appareil.

L'acide chlorhydrique non plus que l'acide sulfureux n'attaquent la partie des appareils construits en fer. Les condenseurs sont les mêmes que ceux qu'on emploie dans l'ancien procédé.

Voici les principaux avantages que cette nouvelle fabrication présente sur l'ancien procédé :

1° L'appareil est moins coûteux. En effet, quoique le prix des deux appareils soit à peu près le même, il faut remarquer qui si une chambre de plomb dure environ dix ans, les cylindres employés dans les conditions ordinaires sont encore en parfait état au bout d'un temps trois fois aussi long ;

2° La quantité de combustible usée est moindre. Elle est réduite environ de moitié par l'emploi de ce procédé ;

3° Il exige moins de travail; et, si on excepte l'homme chargé de conduire le four et une personne intelligente pour diriger l'ensemble des opérations, il ne demande aucun travail délicat. De là moins de difficulté à se procurer des ouvriers, etc.;

4° Il exige moins de réparations;

5° L'emploi du nitrate de soude est complétement écarté;

6° Il permet d'utiliser des sels de qualité inférieure que l'ancien procédé ne pouvait utiliser.

7° L'acide chlorhydrique obtenu renferme une quantité d'acide sulfurique moindre que celui obtenu par l'ancien procédé. Par suite, moins de crainte à avoir de la formation de sulfate de chaux quand on l'emploie dans le procédé Weldon ;

8° Aucune fuite d'acide chlorhydrique par les cheminées du foyer, la totalité de ce gaz passant à travers les tuyaux de tirage;

9° Le sulfate qu'on retire des cylindres ne dégage pas de vapeurs d'acide chlorhydrique ou sulfurique qui incommodent les ouvriers;

10° Le sulfate produit, renfermant seulement de petites quantités de chlorures et d'acides libres, est par suite très-propre à la fabrication des alcalis caustiques (renfermant 76 pour 100 d'alcalis caustiques ou plus), aussi en consomme-t-on une grande quantité pour cet usage.

Les fabriques qui garantissent moins de 0.5 pour 100 de chlorure de sodium livrent souvent un produit qui n'en renferme pas 0.2 pour 100 et qui en contient, dans tous les cas, toujours moins de 0.5. On peut donc dire qu'un tel sulfate doit être de beaucoup préféré à celui que fournit l'ancien procédé, et il est toujours taxé environ 3 francs par tonne au-dessus du cours ordinaire du marché.

Le sulfate fait par ce procédé, est également directement applicable à la fabrication des glaces. Le produit obtenu par l'ancienne fabrication doit être préalablement raffiné, ce qui augmente sa valeur de 29 francs et plus par tonne.

Enfin, on réduit le prix de revient dans une mesure qui peut être évaluée de 15 à 20 pour 100.

En résumé, ce mode de fabrication augmente rapidement d'importance. Il y a en ce moment huit séries d'appareils en marche, trois autres séries sont en voie de construction, donnant une capacité de production de 67 milles tonnes par an environ. Des dispositions ont également été prises pour l'érection immédiate d'appareils additionnels.

LES FONTAINES DE PÉTROLE

Les fontaines de pétrole doivent être rangées au nombre de ces phénoménes de la nature qui frappent le spectateur par leurs formes grandioses et laissent dans son esprit une impression durable.

J'ai eu la bonne chance d'observer de mes propres yeux un grand nombre des ces fontaines au Caucase, j'ai pu voir leur apparition, suivre leur fonctionnement, étudier leur arrêt, par des moyens artificiels, jusqu'à leur épuisement définitif. La fontaine dont je vais donner la description dans l'article présent rejetait, dans l'espace de vingt-quatre heures, près de 150,000 pouds (24,000 *ctw.*) de pétrole, quantité vraiment prodigieuse de ce produit précieux ! Cette fontaine est surtout remarquable par son aspect grandiose et nous croyons que le lecteur trouvera un intérêt tout spécial à sa description. Mais afin de rendre le phénomène plus compréhensible et le tableau plus complet, je dirai au préalable quelques mots sur le sondage de la fissure et je passerai ensuite à la description de la fontaine même.

La fissure de sondage, d'où le pétrole jaillissait en fontaine, à la fin de 1875, se trouve sur la presqu'île d'Apchérow, qui s'avance au loin dans la mer Caspienne, près de Bakow, et qui appartient à la compagnie des « Coassociés ». Les travaux ont été exécutés sous la direction de l'ingénieur A. Bourgmeister.

Au-dessus de la fissure, on construit une petite bâtisse en briques, dont la hauteur présente 4 mètres environ et au-dessus est érigée une échauguette de bois à la hauteur de 6 mètres $^1/_2$. Le sondage s'effectue dans l'édifice même. Ce n'est pas, certes, le moment de nous arrêter à la description des travaux de ce genre et nous mentionnerons seulement que le diamètre de la fissure de sondage atteint généralement 8 pouces, et, à mesure que la tarière s'avance, on emboîte dans la fissure des tuyaux en fer épais pour se prémunir contre les éboulements et l'engorgement des fissures. Pendant le soudage on rencontre parfois des masses pierreuses qu'il faut briser en petits fragments au moyen d'instruments particuliers pour continuer le sondage. Pendant toute la durée de ce travail

on voit se dégager de la fissure des gaz hydrocarbonés (l'hydrogène protocarboné — CH — en particulier et ses homologues), l'hydrogène sulfuré (H_2S), de l'eau salée et des petites quantités de pétrole.

Au mois de juin 1874, la compagnie des « Coassociés » retirait de la fissure de sondage près de 2.000 pouds (328 *ctw.*) de pétrole dans l'espace de vingt-quatre heures. Puis la quantité de pétrole s'abaissa graduellement. Le conducteur des travaux, M. Bourgmeister, dans le but d'activer l'exploitation, enfonça le sondage, mais, à sa grande surprise, il ne put recueillir, à la profondeur de 40 sagènes (85^m.39), la quantité de pétrole qu'il retirait à la profondeur de 28 sagènes (58.64) seulement. Le gaz se dégagea avec plus d'énergie, mais le pétrole n'apparut point. A la profondeur de 45 sagènes (95^m.85) on rencontra une masse pierreuse que l'on se mit à briser et à entailler. Le travail marchait lentement, la tarière s'enfonçait à peine à la profondeur de 2 à 3 verschoks par jour (0^m.088—0^m.1320). Ainsi étaient les choses jusqu'au 14 octobre 1875.

Ce jour-là, les ouvriers en train de travailler remarquèrent que la tarière s'enfonçait d'elle-même, sans efforts, à la profondeur de 45 sagènes (95^m.85). Lorsqu'on voulut la retirer, craignant qu'elle ne soit encombrée par le sable, on s'aperçut, en la soulevant, qu'elle sortait de la fissure avec plus de facilité, comme poussée par un agent quelconque. La sonde et les montants en fer sont excessivement lourds et l'effort de huit ouvriers suffisait à peine pour les soulever, à l'aide d'un cabestan, à la profondeur de 45 sagènes (95^m.85). Mais dans la journée du 14 octobre un seul ouvrier supportait tout le poids. Sitôt que la sonde fut retirée de la fissure, le pétrole jaillit en dehors accompagné d'une forte quantité de sable. Quelques minutes après, la fontaine s'épuisa et les gaz se dégagèrent avec un bruit sourd. Ce bruit devenait par moments plus intense et produisait de faibles secousses du sol. En même temps, le gaz sortait en sifflant en plus forte quantité. Ce phénomène se répéta plusieurs fois dans la journée avec quelques interruptions. Afin d'épargner la perte inutile du pétrole, on plaça sur la fissure de sondage un conduit, appelé chapiteau, pour donner au jet du pétrole une seule direction.

Vers le soir du 14 octobre, le dégagement des gaz s'accrut et la fontaine fonctionna sans interruption. Elle rejetait du pétrole, des gaz, du sable et même des cailloux dont chacun pesait plusieurs livres.

Ainsi se passa toute la nuit. Vers le matin, le fil du pétrole *avait fini par percer le chapiteau en fer qui avait* $^1/_2$ *pouce d'épaisseur* et la fontaine jaillit en haut. Bientôt elle détruisit aussi l'échauguette en bois et son jet, ne rencontrant plus d'obstacle, s'éleva à la hauteur de 6 sagènes !

A partir du 15 octobre, la fontaine apparaît dans toute sa force effrayante et présente un spectacle grandiose et peu commun. La force chaotique, brisant toutes les entraves, s'était déchaînée furieuse et rejetait au dehors 150,000 pouds (24,000 *ctw.*) environ de pétrole dans l'espace de vingt-quatre heures. Tous les réservoirs en furent remplis dès le premier jour et le pétrole coulait librement de tous côtés. Dans un mois, il s'y forma quatre grands lacs à pétrole autour de la fissure de sondage.

Nous avons déjà mentionné que l'onde de pétrole entraînait au dehors une grande quantité de sable qui forma bientôt un remblai autour du conduit, à orifice médian en entonnoir. Le pétrole jaillissait par cet entonnoir et, s'élevant dans l'air, se brisait en toutes petites gouttes au soleil. C'était vraiment un coup d'œil féerique, éblouissant : des iris paraissaient s'envoler par le tuyau avec le pétrole et leurs reflets chatoyants se croisaient dans toutes les directions. Tout le tableau respirait un charme sauvage. Le jet en sortant par le conduit de la fissure ne formait point de colonne continue, comme nous le voyons dans les fontaines à eau, mais retombait en pluie fine de tous côtés. Cette forme du jet, à notre avis, constitue le caractère distinctif des fontaines de pétrole.

Nous le répétons, le jet de pétrole, à sa sortie de la fissure, s'élève à 3 ou 4 sagènes (6^m.5 ou 8^m.5), mais ne constitue pas de colonne continue et droite, comme cela a lieu si le liquide rejeté est chimiquement homogène — de l'eau, par exemple ; — le jet de pétrole s'élance en formant un bouquet de gouttes fines. Ce phénomène est dû à ce que les parties constituantes du jet de pétrole : le sable, l'eau, le pétrole et les gaz n'ont aucune

connexion entre elles. Donc, en sortant par la fissure, elles tendent à se répartir suivant leur poids relatif. Le sable et l'eau se dirigent en bas et entraînent une certaine quantité de pétrole; les gaz se dilatent et les parcelles fines du pétrole suivent leur mouvement d'expansion. C'est cette différence dans la mobilité des parties constituantes du jet pétroleux, ou pour mieux dire, la différence dans la direction du mouvement qui est la cause principale de la forme spéciale des fontaines de pétrole.

Je dois encore signaler un autre caractère propre aux fontaines de pétrole et j'engage le lecteur d'y prêter attention, car, à ma connaissance, ce caractère n'a jamais été décrit par les autres auteurs.

Le fait est que dans les fontaines aquifères l'eau forme un jet continu, non interrompu; par contre, dans les fontaines de pétrole, les choses se passent tout autrement. Le pétrole est rejeté périodiquement, par poussées, et ces périodes ou moments se suivent à des intervalles si courts que le jet paraît être continu, comme cela a lieu dans une machine à vapeur, quand on laisse sortir, par les cylindres, la vapeur qui avait cessé de travailler. Dans ce dernier exemple, le jet de la vapeur n'est pas continu, mais il sort par des poussées; on pourrait comparer son mouvement à celui du pouls animal, mais la vitesse du piston, lorsque la machine est en pleine activité, masque les intermittences et le jet apparaît continu. En même temps, l'oreille saisit les coups des pistons contre les cylindres de la machine à vapeur; ces coups sont plus ou moins fréquents d'après l'intensité du mouvement de la machine. Des coups de ce genre se faisaient entendre aussi, pendant que la fontaine était en fonction (le 14 octobre 1875). Ils étaient très-vigoureux, jusqu'à provoquer des oscillations du sol et, comme ils se suivaient de très-près, on n'a jamais pu les compter.

Pour se faire une idée approximative de la fréquence de ces coups, figurez-vous, pour un instant, une machine à forces multiples, marchant à toute vapeur; le robinet de sortie de cette dernière étant ouvert: les coups des pistons contre les cylindres se suivent avec une fréquence telle, que l'oreille ne perçoit qu'un seul bruit non interrompu et la vapeur présente aussi un jet continu. Cependant, il existe une certaine différence entre les coups des pistons contre les cylindres d'une machine à vapeur et les coups qu'on entend pendant le fonctionnement de la fontaine de pétrole: dans le premier cas, tous les coups se distinguent par l'uniformité d'énergie, et c'est très-rare d'y remarquer un renforcement ou un affaiblissement du coup; dans le second cas, au contraire, les coups augmentent ou diminuent d'intensité périodiquement et se répètent dans un ordre parfait.

La fontaine dont il s'agit fonctionna jusqu'au 11 novembre 1875, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on l'eût bouchée pour la première fois. La fermeture de cette fontaine fit une grande sensation dans le monde industriel, car on se rappelait encore la fontaine de la compagnie Kalaphi qu'on n'a jamais réussi à boucher.

Cette autre fontaine fut ouverte le 13 juin 1873 et elle fonctionna sans interruption pendant un an et demi; le diamètre du tuyau comportait 3 pouces. A la fin de 1874, elle ne fonctionne plus d'une façon continue, mais à des intervalles de trente-cinq minutes toutes les six minutes. Cela dura jusqu'à la seconde moitiè de 1875. Puis elle s'épuisa définitivement. Pendant deux ans environ on avait essayé tous les moyens possibles pour arrêter la fontaine, mais tous furent sans succès. Le chapiteau en fer, qui servait de conduit au jet, était complètement usé; le robinet en cuivre, long de 1 pouce $^1/_2$, était usé dans l'espace de quelques heures, etc. Chacun de ceux des exploiteurs du pétrole, qui avaient assisté à cette première tentative de fermeture, attendait avec impatience les résultats des nouveaux travaux dans le même but. La lutte de l'homme avec la force chaotique recommença. Le succès était douteux; tous attendaient l'issue de cette lutte grandiose, qui présente l'un des plus merveilleux spectacles que la nature nous puisse offrir, et disons-le bien, l'homme ne reste pas toujours vainqueur dans cette lutte! Dans la majorité des cas, la force sauvage de la nature détruit et brise les tentatives les plus audacieuses de l'homme; mais pour cette fois son art avait triomphé et la fontaine fut fermée.

Ce fut le premier exemple de réussite pratique dans ce problème au Caucase. Sans

parler de la fontaine de la Compagnie Kalaphi, ci-dessus mentionnée, je puis signaler la première fontaine de pétrole au Caucase, en 1866, sur l'île Tamane, dans la propriété de M. Novossiltzoff. Le pétrole y avait formé des lacs énormes et, arrivant jusqu'au lit de la rivière Coudako, coula dans la mer Noire.

Je n'entrerai pas dans une description détaillée de l'appareil dont on se servait pour fermer la fontaine, car cet appareil ne présente aucun intérêt technique. En gros voici comment il est constitué. On apposa sur le tuyau de sondage un tuyau du même diamètre, long de deux sagènes (4m.26). A l'angle de 80 degrés, on couda à ce tuyau un autre, servant de conduit au jet. Au sommet de l'angle, à l'endroit de la réunion de ces deux tuyaux, était placé un grand robinet en fonte, qui s'ouvrait par le mouvement de rotation du second tuyau autour du premier, comme autour d'un axe. Telle est la simpl structure de cet appareil. En fermant hermétiquement le robinet, on empèche par cela même la sortie des gaz, lesquels s'accumulent dans les parties supérieures du tuyau, exercent une compression sur le pétrole et abaissent son niveau. Pour être à même de déterminer l'élasticité des gaz comprimés, on ajoute au tuyau, un peu au-dessous du robinet, un manomètre.

Les résultats de ces observations sont les suivants : une fois le robinet ouvert et les gaz se dégageant librement par l'orifice de la sortie, le manomètre indique 37 livres $^1/_2$; lorsque, quelques minutes après, apparut le jet du pétrole, l'aiguille oscilla entre 7 et 3 livres. Enfin on ferma le robinet hermétiquement, l'élasticité des gaz augmenta, quoique cet acccroissement se faisait très-lentement. Le robinet resta ainsi fermé pendant seize heures, mais l'élasticité des gaz n'augmenta que de 48 livres. On n'osa pas tenir le robinet plus longtemps fermé, car les tuyaux pouvaient être endommagés dans la fissure. Il n'est guère douteux que si le robinet était resté plus longtemps fermé, l'élasticité se serait aussi accrue, car pour soulever une colonne de pétrole, mêlé à l'eau et au sable, ayant 300 pieds de haut et 7 pouces $^1/_2$ de diamètre, les gaz doivent présenter une élasticité beaucoup plus considérable. En fermant le robinet hermétiquement et en empêchant la sortie des gaz comprimés, les entrepreneurs ont commis, à mon avis, une grande erreur, vu que la colonne liquide baissait à mesure que l'elasticité devenait plus considérable. Et la preuve, c'est qu'à l'ouverture du robinet le pétrole ne sortait pas immédiatement par le tuyau ; tout d'abord, à l'ouverture du robinet, le gaz s'échappait avec un bruit formidable, puis un écoulement rapide des gaz continuait encore pendant quelque temps, — vingt minutes dans les premiers moments, puis quarante ; — c'est alors seulement qu'apparaît un faible jet de pétrole, précédé par un nuage épais de vapeurs jaunes ; le jet s'agrandissait toujours et bientôt présentait une intensité considérable. Mais ce retard dans l'apparition du pétrole devenait chaque jour plus prolongé et puis le pétrole n'apparut point. On laissa le robinet ouvert, mais la fontaine était complètement épuisée.

Un mois après la fontaine rejeta de nouveau plusieurs milliers de pouds de pétrole, mais depuis le jet s'est complètement tari.

Néanmoins, le pétrole existe dans la fissure de sondage. Le dégagement des gaz s'y reproduit comme par le passé, mais les mouvements de pulsation ne sont plus perceptibles. Le pétrole s'élève et s'abaisse alternativement et si l'on dirige à sa surface les rayons solaires au moyen d'un miroir, on parvient à voir le pétrole qui écume et bout au fond de la fissure, en dégageant des gaz incolores. Il ne s'y passe rien de particulier et le gaz se dégage comme des bulles de vapeur d'une bouillotte.

La fissure de la Compagnie Kalaphi se trouve à peu de chose près dans le même état depuis deux ans. Il y a quelques mois, le pétrole débordait de cette fissure avec dégagement de gaz considérable, puis retombait au fond, puis de nouveau il remontait lentement. Le même phénomène se répéta plusieurs fois. Il en rappelle un autre, celui du mouvement de la lave fondue dans le cratère d'un volcan, décrit par Carl Vogt.

A l'époque où nous sommes, le pétrole ne s'élève ni ne s'abaisse dans la fissure de sondage de la Compagnie Kalaphi, mais il s'est arrêté à 10 sagènes (21m.3) et son niveau reste toujours le même. On pompe le pétrole au moyen d'un seau long et étroit qui peut contenir de 7 à 8 pouds (115 à 132 kilos) de pétrole, à l'aide des chevaux, et l'on parvient

à en pomper dans une journée de 7,000 à 8,000 pouds. En employant la machine à vapeur on peut recueillir 10,000 à 12,000 pouds par jour.

Il y a une fissure de sondage qui appartient à la Société des exploiteurs de pétrole. L'eau ne jaillissait pas par la fissure, mais la fontaine s'était arrêtée à 36 sagènes (76m.68) et il y a déjà à peu près deux ans que l'on recueille par jour 10,000 pouds (1640 *ctw.*) à l'aide d'un locomobilee. Cette fissure est la meilleure dans tout le district de Bakow; car une graude quantité de pétrole se perd sans être utilisée dans la fontaine. La fissure, par contre, donne toujours la même quantité de pétrole et cela à toute époque. Vers l'automne de 1875, le pétrole avait diminué dans toutes les fissures, tandis que dans celle-là il présentait à peu près la même quantité.

E. Poulichambaroff.

SUR LE PATCHOULI

Par M. J.-Ch. Sawer (1).

Le patchouli est un parfum beaucoup plus répandu chez les Orientaux que parmi les Européens. Les Arabes lui attribuent même la propriété de garantir des fièvres et des maladies; une grande partie de la récolte est, dans ce but, directement envoyée à la Mecque. Pendant les cinq dernières années, la même raison en a fait importer en Chine et au Japon.

La consommation de ce produit allant sans cesse croissant en Europe, il importe de se rendre compte de sa nature et de son mode d'obtention.

La nature de la plante qui produit ce parfum n'est point facile à établir.

Le nom de *Pogostemon Patchouli* donné par Pelletier-Sautelet ne peut s'appliquer qu'à une variété ou à une plante contenant fort peu d'un parfum analogue, mais la plante cultivée dans la province Wellesley n'a pas de fleurs, non plus que la variété cultivée à Singapour.

Plus tard, Bentham pensa que la plante de Pelletier était identique ou, tout au moins, non spécifiquement distincte de son *Pogostemon intermedius* qui croît à Silhet, Penang et sur la côte opposée de la péninsule malaise, ou du *P. Parviflorus* de Silhet, Assam et Saharunpur, ou même du *P. heyneanus* de Ceylan, Java, etc., que Drury décrit comme étant probablement une variété de la plante qui pousse à l'état sauvage dans le Concans.

Il y a, sans doute, plusieurs variétés de cette plante qui est répandue dans un assez grand nombre de localités telles que Ceylan, la Chine, l'île Maurice etc. Elle n'est probablement point originaire de toutes ces localités et a dû être introduite dans quelques-unes d'entre elles.

Quoiqu'il soit difficile de se procurer des renseignements botaniques sur le patchouli, il est probable qu'il en existe plusieurs variétés, comme on en rencontre chez les labiées et principalement chez les menthes. Quand on transporte celles-ci d'un lieu dans un autre, elles se modifient et prennent un caractère et des habitudes différents de celles de la plante originale. Ces modifications sont souvent très-marquées dans les propriétés odorantes ou médicales de la plante; c'est ainsi qu'on peut citer la lavande et la menthe poivrée.

Le docteur Hooker fait remarquer que le *Cannabis sativa* ou chanvre commun produit des fibres ou des graines en quantité très-variable suivant l'humidité du sol et la nature du climat. La digitale qui pousse dans l'Himalaya est, paraît-il, presque sans action, et il en est de même pour beaucoup d'autres plantes cultivées dans un but médicinal ou industriel. Le bois des cèdres du Liban plantés en Angleterre diffère de beaucoup de celui

---

(1) *Pharmaceutical Journal*, 20 novembre 1880.

recueilli au Liban par l'odeur, la couleur, etc., et les chênes plantés au cap de Bonne-Espérance produisent, par contre, un bois de fort mauvaise qualité.

Le patchouli cultivé à Singapour ne produisant pas de fleurs ne peut se propager par semis.

Il est possible que les différences observées dans la qualité des essences proviennent de ce que les plantes cultivées sont des hybrides; mais il se peut fort bien aussi qu'elles ne proviennent que de leur mode de préparation.

Les principales causes qui peuvent influer sur la qualité de l'essence qu'on rencontre sur nos marchés sont les soins apportés à la fabrication, l'emploi de feuilles anciennes ou récentes, la fraude et principalement la variété qui a été employée.

Les produits qui arrivent à Londres viennent surtout de la province de Wellesley, ce sont des feuilles et des fragments de tiges connus dans le pays de production sous le nom de *Doun-Tilâm-Utan*, ce qui signifie : *doun*, feuille; *tilâm*, lit ou matelas, contenant ainsi l'idée de donnant la santé, et *utan*, tige. Les naturels se servent, en effet, de ces feuilles pour rembourrer leurs couches, croyant par ce moyen se maintenir en bonne santé et prolonger leur vie.

Or, même en supposant que les feuilles importées ne soient point mêlées à des plantes étrangères, qu'elles aient été bien recueillies et bien séchées, qu'elles ne se soient point altérées pendant le transport, qu'elles n'aient point absorbé d'humidité dans les entrepôts (et ces feuilles absorbent l'eau avec une incroyable facilité); en supposant que toutes ces conditions soient remplies, l'essence obtenue avec ces feuilles diffère de celle fabriquée sur les lieux mêmes de production et aussitôt après la fin de la dessiccation.

La majorité des balles importées sont débarquées dans un port allemand et distillées. Il paraîtrait que l'essence ainsi fabriquée est ensuite souvent falsifiée (quelquefois jusque dans la proportion de 60 pour 100) avec des essences d'un prix inférieur telles que celles de cèdre et de cubèbe. Il est assez remarquable que ces essences aient été choisies pour la fraude, le camphre de patchouli étant isomère de celui de cubèbe et des concrétions d'essence de cèdre.

M. Fisher, à Singapour, cultive le patchouli et prépare l'essence de la manière suivante :

La variété utilisée par la culture est connue dans le pays sous le nom de *Tilâm Wangi*, c'est-à-dire odorant. Elle croît dans l'île de Rhio, près de Singapour. Le sol qui lui convient le mieux est formé d'argile presque dure avec une faible quantité de silice. Les terrains présentant cette composition sont situés près de la côte; on y dispose les plants de patchouli de $1^m.20$ à $1^m.50$ de distance les uns des autres.

Les jeunes plants sont obtenus par boutures : on coupe des tiges de patchouli qu'on laisse à l'air libre jusqu'à ce qu'il se soit formé une quantité de racines suffisante pour nourrir la jeune plante. Pendant tout ce temps, on a soin de préserver les boutures du soleil en les recouvrant de coquilles de noix de coco.

La moisson doit être faite par un temps sec et quand le soleil a séché la rosée qui recouvre les feuilles. On recueille les feuilles ainsi que les rameaux verts que l'on brise à la main, en ayant bien soin de rejeter les feuilles jaunes ou tachées et les parties ligneuses. La récolte est étendue en couches peu épaisses sur des claies de bambou afin de permettre la circulation de l'air dans toutes les parties et amener ainsi l'égalité de séchage; le tout est placé sous des hangars afin que le soleil ne puisse altérer les parfums.

Pendant toute la durée du séchage, on retourne fréquemment les feuilles; on arrête cette opération quand il s'est produit une quantité de moisissure suffisante pour déterminer un commencement de fermentation; les plantes sont alors mises en tas et chauffées doucement; on étend de nouveau sur des claies et on sèche. La distillation a lieu avant que la dessiccation soit complètement terminée.

On mélange souvent, afin d'accroître la suavité de l'essence, la variété cultivée que nous avons indiquée avec 25 pour 100 environ de la plante sauvage *Tilâm utam*.

La distillation se fait en envoyant sur les feuilles placées dans la cornue de la vapeur

d'eau sous une pression ne dépassant pas une atmosphère et demie. Le rendement, dans ces conditions, est d'environ 17 grammes d'essence par kilogramme de feuilles. En se servant de vapeur à plus haute pression on obtient un plus fort rendement, mais l'essence est de qualité inférieure.

En opérant sur des échantillons dont l'envoi était récent, j'ai observé qu'en distillant l'essence il passait au commencement une petite quantité d'une essence plus légère que l'eau; elle a une odeur plus suave que l'huile lourde, mais est en beaucoup moins grande quantité que cette dernière.

L'essence envoyée directement de Singapour est, sans aucun doute, plus pure que celles que l'on distillerait en Angleterre, en France et en Allemagne avec des feuilles venant des lieux de production.

L'essence connue sous le nom d'essence française a une odeur différente de celle de la feuille de patchouli et n'a pas la couleur brun olive de celle de Singapour.

L'essence de patchouli a été examinée en 1864 par le docteur Gladstone sur deux échantillons, l'un garanti pur et remis par le docteur Piesse, et l'autre venant de l'Inde; tous deux étaient légèrement visqueux et de couleur brun-jaunâtre. L'ébullition commençait à la température de 257° centigrades, et ils distillaient presque entièrement à cette température.

Le liquide distillé est un hydrocarbure analogue à celui du cubèbe; la température s'élève à la fin de l'opération, et le produit distillé commence à devenir d'une couleur bleu foncé due à la présence d'une substance nommée azuline ou céruline, que l'on trouve également dans les essences de *Calamus aromaticus*, *Matricaria chamomilla*, *Artemisia absinthum*, *Achillea millefolium*, et en petite quantité dans les essences de bergamotte et du jonc odorant de Ceylan. Les analyses de ce produit conduisent à la formule $C^{16}H^{13}O$ (et non $C^{12}H^{13}O$, comme l'a indiqué le docteur Piesse); sa densité est 0.910 et son point d'ébullition 302° centigrades. L'azuline, contrairement à ce qui se passe généralement pour les substances colorées, donne des vapeurs bleues. Elle est soluble dans les graisses, les essences volatiles, l'alcool et plusieurs autres liquides auxquels elle communique sa couleur bleue. Elle ne se dissout point dans l'eau. L'azuline est peu altérable, on peut la chauffer de 400 à 450 degrés en tubes scellés sans qu'elle se décompose, et les acides concentrés ne l'attaquent point même à chaud. L'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré et l'eau de brome ne la décolorent pas. Le noir animal ne retient pas l'azuline, et cette matière colorante ne se fixe pas sur la laine, le coton ou la soie. On en trouve jusqu'à 6 pour 100 dans l'essence pure.

L'essence de patchouli abandonnée au repos laisse déposer à la longue un corps cristallisé en prismes hexagonaux réguliers terminés par des pyramides, ce corps est nommé camphre de patchouli.

Gal, qui a étudié ce composé, lui a donné la formule $C^{30}H^{28}O^{2}$ (1); Montgolfier (2) le considère comme isomère du camphre, du cubèbe et des concrétions de l'essence de cèdre, sa formule étant, selon lui, $C^{36}H^{26}O^{2}$.

On a très-peu de données sur les conditions dans lesquelles se forme ce corps, mais on a remarqué qu'il prend plus rapidement naissance dans les échantillons desséchés sur du chlorure de calcium.

Ce camphre n'ayant aucune valeur commerciale, il faut chercher à éviter sa formation, ce qui présente des difficultés, ce corps se produisant par suite d'un simple changement moléculaire. Il est cependant possible que la présence d'une petite quantité d'eau dans l'essence puisse en retarder la formation.

Le meilleur moyen à employer pour rechercher la pureté d'un échantillon d'essence de patchouli consiste à prendre le point d'ébullition; les essences de cubèbe et de cèdre bouillant à une température différente de celle du patchouli. On peut aussi se baser sur

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1869, p. 304.
(2) *Comptes-rendus*, 8 janvier 1877, p. 88.

la quantité d'azuline trouvée. Ces essences diffèrent encore au point de vue de l'action de la lumière polarisée, suivant Gladstone.

(Pour une colonne de liquide de 25 centimètres.)

	Pouvoir rotatoire.
Essence de patchouli de Penang	— 120 degrés.
— de cèdre	+ 3 —
Patchoulène (hydrocarbure du patchouli)	— 90 —
Essence de cubèbe	+ 55 —

Le même auteur donne aussi les densités suivantes pour les trois essences que l'on rencontre dans le commerce :

	Densité à 15 degrés.
Essence indienne	0.9554
— de Penang	0.9592
— française	1.0119

et pour les hydrocarbures de ces essences :

	Densité. à 20° C.	Point d'ébullition.
Hydrocarbure de l'essence indienne	0.9211	254° C.
— — de Penang	0.9278	257
— — française	0.9255	260

Il est évident que l'addition d'essence de térébenthine diminue le poids spécifique et contrebalance l'addition d'essence de copahu, mais on trouve facilement ces corps en faisant l'essai indiqué par Dragendorff.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

Sur les rapports existant entre le groupe de l'acide cinnamique et celui de l'indigo.

Par M. Ad. Bæyer (1).

Cet article résume les travaux qui ont conduit M. Bæyer à la synthèse du bleu d'indigo; il nous montre par quel enchaînement d'idées ce but a été atteint et par quelle rare persévérance il a été poursuivi. Ces travaux, ainsi que ceux exécutés dans ces derniers temps par les élèves du célèbre chimiste, par exemple ceux sur la rosaniline, par MM. Fischer, montrent quelle importance les spéculations toutes théoriques ont acquise et quels progrès fait faire la théorie atomique à la chimie.

Le premier but de M. Bæyer a été d'éliminer l'oxygène de l'isatine, et ce but fut atteint, en 1865-1866, par la transformation de l'isatine en dioxindol, oxindol et indol. Ce dernier corps étant considéré à cette époque comme la matière première du groupe de l'indigo ; aussi M. Bæyer se préoccupa de trouver un mode de préparation plus aisé que celui qui était alors usité.

En 1868 (2), il l'obtint du bleu d'indigo en chauffant ce dernier avec de la poudre de zinc ; en 1869, il le prépare par voie synthétique de l'acide nitrocinnamique et de ses produits de réduction (3).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 2254.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 17.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 679.

Dans ce dernier travail se trouve la phrase suivante que nous traduisons et qui résume le programme que s'était tracé le professeur de Munich :

Lorsqu'on veut préparer l'indol par voie synthétique, il faut introduire dans la molécule de la benzine une chaîne formée de 2 atomes de carbone ainsi que 1 atome d'azote qui se combine avec ceux de carbone. Ces conditions se trouvent réalisées dans l'acide nitrocinnamique en éliminant l'acide carbonique et l'oxygène du groupe nitré.

En effet, l'acide nitrocinnamique, fondu avec de la potasse, donne de l'indol :

$$C^6H^4\begin{matrix}CH = CH - COOH \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} - CO^2 - O^2 = C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH \\ \| \\ CH \\ \diagdown AzH\end{matrix}$$

Peu de temps après, M. Kékulé (1) annonça qu'il était occupé de préparer l'isatine au moyen de corps qui remplissent les conditions énoncées ci-dessus, entre autres avec l'acide orthonitrophénylacétique. Mais cette recherche n'ayant conduit à aucun résultat, M. Bæyer analysa avec M. Suida l'isatine (2); il ressort de ce travail que la formule qui avait été donnée par M. Kékulé à l'acide isatique était exacte; par contre que le dioxindol et l'oxindol ne pouvaient être que les anhydrides intérieurs des acides orthoamidophénylglycolique et orthoamidophénylacétique. Un autre travail (3) conduisit aux mêmes résultats. Une synthèse de l'isatine est effectuée par oxydation de l'oxindol (4); ce résultat fut confirmé peu de temps après par MM. Claisen et Sdhadwell, qui effectuèrent la synthèse de l'isatine, mais d'une façon différente (5).

Comme M. Bæyer avait déjà transformé, dès 1870 (6), l'isatine en indigo, le problème de la synthèse de l'indigo était résolu. Mais cette transformation était compliquée; en effet, elle s'effectuait à l'aide d'un mélange de trichlorure de phosphore, de phosphore et de chlorure d'acétyle. Il fallait étudier le mode d'action de ces différents réactifs; bientôt on sut (7) qu'on arrivait au même but en faisant agir du perchlorure de phosphore, ensuite du phosphore ou un autre produit de réduction sur l'isatine. On chercha de passer par la même voie de l'oxindol à l'indol, et on obtint un corps ayant la composition de l'indol bichloré (8), mais, comme il donne facilement naissance à des produits de condensation, il est difficile d'en obtenir de l'indol.

Les essais correspondants avec l'oxindol, renfermant deux atomes de carbone dans la chaîne latérale, conduisirent à des corps analogues avec trois atomes de carbone, le carbostyrile et l'hydrocarbostyrile, Ce dernier donne facilement une chinoline bichlorée, correspondant à l'indol bichloré et qui fut transformée en chinoline ordinaire (9).

Lorsque la chaîne latérale renferme un nombre plus grand d'atomes de carbone, on ne peut plus arriver à obtenir une chaîne fermée. C'est ainsi que put être complétée la proposition émise en 1869 (10). « En effectuant la synthèse des corps appartenant au groupe de l'iudigo, on a fourni la preuve que le groupe amidogène, se trouvant dans la position ortho, se combine facilement avec le deuxième et le troisième atome du groupe latéral, tandis qu'il ne se combine plus avec les atomes occupant une position plus éloignée. La présence du groupe carboxyle n'est pas nécessaire pour obtenir une chaine

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLIII, p. 125.
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 748.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 584 et t. XII, p. 1326.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI. p. 582.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1228.
(5) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 350.
(6) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 514.
(7) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 1296.
(8) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 456.
(9) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 115.
(10) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 187.

fermée; ainsi il se forme directement un corps analogue à la chinoline, lorsque le troisième atome de carbone, comme, par exemple, dans le phénylacétylacétone, se trouve sous forme d'acétone. D'une façon générale, on peut dire que dans tous les cas où le deuxième ou le troisième atome de carbone se trouve sous forme d'un alcool, d'un aldéhyde ou d'un acétone, il se forme des anhydrides intérieurs, appartenant soit au groupe de l'indol ou à celui de la chinoline.

Cette manière de voir se trouve bientôt confirmée, ainsi qu'il ressort d'un mémoire publié en commun avec M. Jackson (1). M. Bæyer montre que l'acétone methylé de l'acide orthoamidophénylacétique se transforme, par élimination d'eau, en méthylscatol, base ayant la composition d'un indol méthylé. Si l'acétone présente cette réaction, il devenait probable que l'aldéhyde donnerait de l'indol ou un corps isomère; on fit donc des essais de préparer l'aldéhyde de l'acide orthonitrophénylacétique. Il fut d'abord reconnu que l'oxystyrol de M. Glaser était identique avec l'aldéhyde de l'acide phénylacétique (2). On poùvait présumer qu'on arriverait de l'acide orthonitrophényloxyacrylique à l'aldéhyde orthonitrophénylacétique de la même façon qu'on y était arrivé avec les composés non nitrés. De même M. Bæyer acquit la certitude que pour la synthèse de l'indigo, de l'isatine et de l'indol, il était plus avantageux de partir de l'acide cinnamique, malgré les pertes résultant de l'élimination de l'acide carbonique, plutôt que de l'acide phénylacétique.

Acide orthonitrocinnamique. — Ce corps se forme facilement d'après MM. Beilstein et Kuhlberg (1) et les acides ortho et para se laissent séparer par la différence de solubilité de leurs éthers. On peut obtenir jusqu'à 60 pour 100 d'acide orthonitrocinnamique.

L'acide nitrocinnamique présente avec l'indigo un rapport de composition très-simple :

$$C^9H^7AzO^4 = C^8H^5AzO + CO^2 + H^2O$$

En essayant d'opérer cette transformation par de l'acide sulfurique, il se forme bien un corps bleu, mais qui n'est ni l'indigo, ni son dérivé sulfoconjugué.

Acide orthonitrocinnamique dibromé. — Ce corps se laisse préparer en faisant agir des vapeurs de brome sur l'acide orthonitrocinnamique. Pour le purifier on le recristallise de la benzine; on obtient ainsi de courtes aiguilles incolores, fusibles à 180 degrés, avec décomposition et formation de traces d'indigo. Ce dibromure se dissout assez facilement dans l'eau chaude d'où il cristallise par le refroidissement en lamelles incolores; il se dissout dans les alcalis caustiques, sans décomposition; mais, par une longue digestion ou en chauffant doucement, la solution se colore en jaune, et il se forme d'abord de l'acide orthonitropropiolique, ensuite de l'isatine. En chauffant une solution aqueuse avec de la soude, du carbonate de soude, ou du carbonate de baryte, il se forme même du bleu d'indigo. En chauffant le dibromure avec de la soude et de la poudre de zinc, on obtient de l'indol.

Acide orthonitrophénylpropiolique. — Pour préparer l'acide propiolique, on laisse en contact, durant assez longtemps, une solution aqueuse de dibromure avec un excès de soude, on ajoute un acide et on sèche les lamelles presque incolores qui se sont séparées. On peut recristalliser de l'eau bouillante, mais il faut éviter une température trop élevée. L'acide orthonitropropiolique forme des aiguilles incolores, qui prennent une coloration foncée lorsqu'on les chauffe et se décomposent à 155 degrés. Les sels alcalins sont facilement solubles dans un excès d'alcali.

L'éther éthylique cristallise de l'éther en grandes tables et fond à 60-61 degrés.

Orthonitroacétylène. — En chauffant l'acide orthonitrophénylpropiolique avec de l'eau, il se forme de l'orthonitroacétylène $C^8H^5AzO^2$. Pour préparer ce corps, on chauffe la solution aqueuse de l'acide propiolique au réfrigérant ascendant, ou en tubes scellés, à 150 degrés, et on distille avec de la vapeur d'eau. Par recristallisation de l'alcool, on obtient des

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 187.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 301.

aiguilles incolores, fusibles à 81-82 degrés, se colorant en jaune à l'air; ce corps est très-soluble dans l'eau, l'alcool et possède une odeur piquante. Avec une solution de cuivre ammoniacal, il donne un précipité rouge volumineux.

L'orthonithroacétylène traité par de la poudre de zinc et de l'ammoniaque donne une base huileuse, se laissant distiller avec la vapeur d'eau et possédant l'odeur caractéristique des cuves d'indigo. Ce corps pourrait bien se former comme produit secondaire dans la réduction de l'indigo.

Formation de l'isatine au moyen de l'acide orthonitrophénylpropiolique. — En chauffant une solution d'acide orthonitropropiolique dans les alcalis ou les terres alcalines, il se forme de l'isatine; on en obtient 86 pour 100 de la quantité théorique.

La réaction a lieu d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^4.\overset{}{C} \equiv C - COOH}_{\text{Acide orthonitrophénylpropiolique.}}\ (AzO^2) = \underbrace{C^6H^4COCO\ (AzH)}_{\text{Isatine.}} + CO^2$$

Elle paraît, au premier abord, extraordinaire, car, outre l'élimination de l'acide carbonique, il y a encore réduction du groupe AzO^2, ainsi qu'oxydation dans la chaîne latérale du carbone. Mais ce fait a son analogie dans une réaction observée par M. Wachendorff et expliquée par M. Græff : l'action du brome sur l'orthonitrotoluène. L'isatine se formerait par l'action réciproque des deux groupes qui se trouvent tous les deux dans la position ortho :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\AzO^2\end{matrix}\right.}_{\text{Orthonitrotoluène.}} + Br = \underbrace{C^6H^2Br^2\left\{\begin{matrix}COOH\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{Acide anthranilique bibromé.}} + 2HBr$$

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CCCOOH\\AzO^2\end{matrix}\right. = C^6H^4\begin{matrix}CO - CO\\ \diagdown\ \ \diagup \\ AzH\end{matrix} + CO^2$$

Formation de l'indigo de l'acide orthonitrophénylpropiolique. — En chauffant à l'ébullition une solution de cet acide dans les alcalis et en ajoutant une très-petite quantité de sucre de lait ou de glucose à la solution, celle-ci se colore bientôt en bleu et il se forme un précipité composé de fines aiguilles bleues avec éclat métallique rouge. On obtient un rendement en indigo de 40 pour 100 de l'acide propiolique, le rendement théorique est de 68 pour 100. Les pertes sont dues à la formation d'isatine.

Le même procédé permet d'obtenir l'indigo sur la fibre, en plongeant celle-ci dans une solution de propionate de sodium, de carbonate de sodium et de glucose. On sèche et on vaporise.

Quant à la réaction qui a lieu dans cette opération, elle est étroitement liée à la formation de l'isatine de l'acide orthonitrophénylpropiolique. En chauffant cet acide avec un alcali, il se forme de l'isatine avec élimination d'acide carbonique; mais lorsque par l'addition d'un agent réducteur on élimine en même temps de l'oxygène, on obtient de l'indigo :

$$C^9H^5(AzO^2)O^2 = C^8H^5AzO^2 + CO^2$$
$$C^9H^5(AzO^2)O^2 = C^8H^5AzO + O + CO^2$$

Acide orthonitrophénylchlorolactique, — Cet acide se forme facilement d'après la méthode de M. Glaser, en faisant arriver du chlore dans une solution d'acide orthonitrocinnamique dans de la soude diluée. Il se sépare d'abord un produit secondaire fusible à 57-60 degrés et qui paraît être de l'orthonitrochlorostyrol.

Après avoir séparé ce corps, on acidule et on extrait l'acide chlorolactique avec de l'éther. Cet acide forme une masse cristalline blanche, fusible à 119-120 degrés et possé-

dant la composition $C^9H^8ClAzO^5$. Cet acide, traité par de l'amalgame de sodium, ou bien par réduction de la solution alcaline avec du sulfate de fer, donne de l'indol.

Acide orthonitrophényloxacrylique. — L'acide orthonitrochlorolactique se transforme par la potasse alcoolique en acide oxacrylique correspondant.

L'acide orthonitrophényloxacrylique est facilement soluble dans l'eau chaude et se précipite par le refroidissement sous forme d'aiguilles plates. En chauffant lentement cet acide, il fond à 110 degrés, dégage de l'acide carbonique et se transforme en une masse bleu foncé de cristaux d'indigo. Les rendements sont mauvais :

$$C^9H^7AzO^5 = C^8H^5AzO + CO^2 + H^2O + O$$

En chauffant l'acide orthonitrophényloxacrylique avec de l'eau et de l'acide dilué, il se forme différents produits qui sont à l'étude.

(La suite de la revue au prochain numéro.)

P. S. Nous recevons à l'instant l'article de M. Noëtting sur l'*Indigotine artificielle*. Nous le publierons dans le prochain numéro.

SUR LA RECHERCHE DE LA DEXTRINE ET DE L'AMIDON

Par M. Spencer Umfréville Pickering.

En faisant quelques expériences dans lesquelles il était nécessaire de s'assurer de l'absence ou de la présence de l'amidon dans un liquide contenant différentes quantités de dextrine, nous avons remarqué les faits suivants qui nous paraissent dignes d'intérêt.

Quand on chauffe une solution d'amidon colorée en bleu par une certaine quantité d'iode, on observe que la température à laquelle la coloration disparaît varie suivant que la teinte primitive était plus ou moins intense. Par exemple, en chauffant graduellement une solution d'iodure d'amidon assez concentrée et paraissant presque noire, on obtient la décoloration à + 58° centigrades, et, pendant le refroidissement, la coloration réapparaît à + 49 degrés, tandis qu'une solution plus concentrée (bleu opaque) ne perd pas sa coloration avant 99 degrés et redevient colorée à 63 degrés. On obtient des résultats semblables en opérant en tubes scellés. La température à laquelle la coloration réapparaît (généralement 50 degrés) est beaucoup plus constante que celle à laquelle elle disparaît. Cela tient sans doute à ce que les solutions riches ayant été chauffées à une température plus élevée que les solutions étendues, dans le but d'effectuer la décoloration, une plus grande partie de leur iode a été converti en acide iodhydrique, ce qui tend à rendre analogues les quantités d'iode restant après refroidissement dans les différents cas. Comme conséquence de cette conversion de l'iode en acide iodhydrique, les solutions, en refroidissant, sont beaucoup moins colorées qu'elles ne l'étaient avant le chauffage, et l'intensité de la teinte dépend naturellement de la rapidité avec laquelle on a refroidi. Il peut même arriver que, si on fait l'essai avec une liqueur très-peu colorée et qu'on refroidisse très-rapidement, la couleur reparaisse intégralement.

La quantité d'amidon qu'on peut reconnaître au moyen de l'iode varie naturellement avec le volume de liquide sur lequel on opère. Quand on emploie 200 centimètres cubes, on reconnaît l'amidon dans une solution ne contenant que 0.0001 pour 100 de ce corps, tandis que, si on ne peut disposer que d'un volume de 10 à 30 centimètres cubes, il faut que le liquide renferme au moins le double de cette quantité pour qu'on puisse constater la présence de l'amidon. Lorsqu'on ajoute à une solution étendue d'amidon un excès de liqueur iodée, il se produit une coloration verte due au mélange de la couleur bleue (iodure d'amidon) et de la couleur jaune (eau iodée).

Quand on expose au contact de l'air, dans un vase ouvert, deux solutions étendues d'iode, l'une telle quelle et l'autre additionnée d'une petite quantité d'amidon, on observe

que l'iode disparaît dans les deux cas au bout de quelques jours, mais plus lentement dans la liqueur renfermant de l amidon. Ce dernier corps semble donc retenir l'iode qui disparaît en partie par volatilisation et en partie par hydrogénation. Réciproquement, une solution d'amidon, qui, dans peu de jours, serait convertie en dextrine, peut être gardée inaltérée pendant longtemps et probablement même pendant un temps indéfini par l'addition d'un excès d'iode.

La dextrine donne, avec une solution d'iode ajoutée en quantité suffisante, une coloration brun foncé. Le composé coloré qui se forme ne se dépose point comme l'iodure d'amidon, mais il existe dans le liquide à l'état de dissolution. La réaction de l'iode sur la dextrine n'est pas de beaucoup aussi sensible que celle de l'iode sur l'amidon. La solution la plus étendue qui puisse donner avec l'iode une coloration visible renferme 0.005 pour 100 de dextrine, et, dans ce cas, on ne peut distinguer la coloration qu'en employant 200 centimètres cubes de liqueur et comparant la teinte obtenue avec celle que donne la même quantité d'iode ajoutée dans 200 centimètres cubes d'eau pure.

On remarque une autre différence. La première goutte d'iode ajoutée à la solution d'amidon donne la teinte bleue, tandis que, dans la solution de dextrine, les premières gouttes donnent une teinte qui disparaît entièrement presque aussitôt. Il faut ajouter une grande quantité d'iode avant d'obtenir une couleur permanente et cette couleur disparaît elle-même au bout de six à sept jours. On n'a pas encore démontré si la dextrine disparaissait ou ne disparaissait pas au bout de ce temps, mais il est probable qu'elle doit disparaître.

Quand on chauffe une solution d'iode et de dextrine, la coloration s'éclaircit et finit par disparaître comme dans le cas de l'amidon; mais la température à laquelle cette réaction se produit est bien inférieure à la précédente. Une solution brun opaque d'iodure de dextrine devient entièrement incolore à 81 degrés, et, en refroidissant, reprend sa coloration à 64 degrés. Comme, dans le cas de l'iodure d'amidon, la teinte, après le refroidissement, est beaucoup moins intense qu'avant l'opération; une solution quatre fois moins concentrée que la précédente devenait incolore à 53 degrés et se recolorait à 34 degrés.

La dextrine ordinaire du commerce contient une quantité considérable d'amidon qu'on peut entièrement convertir en dextrine par une dessiccation prolongée pendant plusieurs heures à 140-160° centigrades. Au bout de ce temps, on obtient avec l'iode la réaction brun pur.

En ajoutant de l'iode en excès à un mélange d'amidon et de dextrine, on produit une coloration variant entre le bleu, violet, pourpre, rouge-brun ou brun, suivant les proportions dans lesquelles les deux substances sont mélangées. Quand on ajoute graduellement l'iode au mélange, les colorations produites suivent le même ordre que celui ci-dessus mentionné, la couleur bleue apparaissant en premier et la couleur rouge seulement quand on ajoute une plus grande quantité d'iode. Réciproquement, quand on chauffe cette solution, la couleur rouge disparaît la première et la bleue ensuite.

Par conséquent, l'addition graduelle d'iode est un moyen simple et délicat pour retrouver la présence d'une petite quantité d'amidon, même dans une grande quantité de dextrine. Il en est de même de l'essai qui consiste à ajouter une quantité d'iode amplement suffisante pour produire une couleur permanente, puis à chauffer le liquide, l'iodure de dextrine brun disparaissant avant l'iodure d'amidon bleu et réciproquement pendant le refroidissement.

O. Knab (1) a trouvé qu'une dextrine qui avait été obtenue après plusieurs précipitations répétées avec l'alcool donnait encore la réaction de l'amidon; il en a conclu qu'elle renfermait encore une certaine quantité de ce corps et il lui a donné un nom particulier. Il nous semble superflu de dénommer ainsi des substances dont la pureté chimique n'est pas suffisamment assurée.

En laissant pendant quelques jours une solution de dextrine et d'amidon, Knab trouva

---

(1) *Chemische Centralblatt*, 1872, p. 492.

que, tandis que l'addition d'iode déterminait au commencement une coloration bleu foncé, il ne se produisait ensuite que la coloration brun-rouge. Il tira de là cette conclusion que la dextrine convertissait l'amidon en dextrine. La conclusion plus simple et plus probable qu'on devait tirer de ces faits était qu'au bout des quelques jours que l'expérience avait duré, l'amidon avait subi cette décomposition spontanée à laquelle il est si disposé, laissant en solution la dextrine inaltérée.

La dextrine et l'amidon paraissent donner des réactions entièrement différentes en présence de l'iode. La première se combine avec cet halogène pour former une substance brune soluble, tandis que l'amidon fournit un composé bleu insoluble.

Le fait que l'addition d'iode à la dextrine ne produit en premier lieu qu'une coloration transitoire expliquera sans doute la nature des différentes dextrines et rendra probablement inutile la théorie des trois ou quatre dextrines préparées par Mulder et Griessmayer.

(*Chemical News*, t. XLII, p. 311.)

LA POPULATION DE LA TERRE

M. Behm, le célèbre géographe allemand qui a remplacé Petermann dans la direction des *Mittheilungen*, et M. Wagner, professeur de géographie à l'université de Kœnigsberg, viennent de publier la sixième édition de leur ouvrage, si bien accueilli au début, sur la population du globe — *Die Bewolkerung der Erde* — et nous empruntons au *Times* la substance de son contenu.

Nous croyons pouvoir insérer cet article, bien qu'il ne réponde pas à la spécialité de notre journal, en raison de son intérêt et de la difficulté de retrouver plus tard un pareil résumé.

Dr Q.

« Depuis la publication de la cinquième édition de l'ouvrage, des recensements de la population ont été faits dans divers pays, à savoir : l'Espagne (1877), le Portugal (1878), la Grèce (1879), la Russie et l'Herzégovine (1879), la Nouvelle-Zélande (1878), la Nouvelle-Calédonie, les Marquises et Tahïti (1876), les îles Tuamotou et les îles Sandwich (1878), le Sénégal (1878), les Canaries (1878), San Salvador (1878), la Guyane française (1877), et le Pérou (1876). Les résultats généraux pour le Danemark et le duché de Lichtenstein ont été également constatés.

Quoique un grand nombre de données du dernier *census* des États-Unis eussent déjà été publiées, elles n'étaient pas encore officiellement acquises, de sorte que MM. Behm et Wagner n'ont pas cru devoir les utiliser. Mais M. Nessman, de Hambourg, dans une excellente préface, a donné l'historique de tous les recensements qui ont eu lieu dans les divers pays jusqu'au commencement de 1880. Les pays qui n'en comptent encore qu'un, sont : toutes les républiques sub-américaines, le Chili excepté ; et les pays qui n'en avaient pas eu avant 1853 sont l'Autriche, l'Italie, l'Espagne et le Portugal, l'Algérie, l'Australie et les colonies anglaises de l'Afrique du Sud.

D'après les plus récentes données, l'Europe compte 315,929,000 habitants ; l'Asie, 834,707,000 ; l'Afrique, 205,679,000 ; l'Amérique, 95,495,000 ; l'Australie et la Polynésie, 1,031,000 ; les régions polaires, 82,000 ; ce qui donne pour tout le globe un total de 1 milliard 455,923,500, soit par rapport à l'époque où fut publiée la dernière édition du livre, c'est-à-dire il y a vingt-deux mois, une augmentation de 16,778,000.

Voici le tableau des populations de l'Europe, avec la date des recensements auxquels les chiffres du tableau se rapportent :

Pays.	Population.	Dates.
Allemagne	43.943.834	1878
Autriche	22.176.745	1879
Hongrie	15.506.715	1876
Suisse	2.792.264	1878
Belgique	5.476.668	1878
Pays-Bas	3.981.887	1870
Danemark	2.070.000	1878
Suède	4.531.863	1868
Norwège	1.818.853	1876
Grande-Bretagne et Irlande (estimation).	34.517.000	1876
France	36.905.788	1876
Espagne	16.625.800	1877
Portugal	4.745.124	1878
Italie	28.209.620	1880

Quant à la Grèce, le recensement qui a eu lieu en 1879 accusait à ce pays une superficie de 51,860 kilomètres carrés et une population de 1,679,775. Mais le *Rapport* qui accompagne ce document a jugé que ce chiffre qui est adopté est de 1,702,356 habitants.

MM. Behm et Wagner n'ont pas trouvé facile d'être exacts en ce qui concerne la Roumanie et la péninsule des Balkans. A l'égard des superficies, ils avaient bien sous les yeux la carte de l'état-major autrichien; ils pouvaient donc les calculer avec confiance, et c'est ainsi qu'ils sont parvenus à attribuer une aire de 129,947 kilomètres carrés à la Roumanie, telle que l'a constituée le traité de Berlin. Pour la population, ils ont accepté le chiffre de 5,376,000 habitants, d'après d'anciennes données, il est vrai, mais les seules qui puissent inspirer quelque confiance, jusqu'à ce que le gouvernement roumain les ait fait rectifier. L'aire de la Serbie est de 48,657 kilomètres carrés et sa population de 1,353,890 habitants, mais ce dernier chiffre, quoique fourni par l'éminent statisticien M. Jackschitch, paraît trop faible de 275,000. L'aire du nouveau Montenegro est de 9,433 kilomètres carrés et sa population de 280,000 habitants.

Avec la Turquie, la tâche de MM. Behm et Wagner devenait encore plus difficile. Voici à quels résultats ils se sont définitivement arrêtés :

I. — Turquie d'Europe.

	Superficie en kilomètres carrés.	Population.
Possessions immédiates	179.475	4.790.000
Roumélie orientale	35.387	923.179
Bulgarie	63.865	1.965.474
Bosnie, Herzégovine et Novi-Bazar	60.484	1.187.879
Totaux	339.211	8.866.532

II. — Turquie d'Asie

	Superficie en kilomètres carrés.	Population.
Possessions immédiates	1.889.055	16.133.000
Chypre	9.601	150.000
Principauté tributaire de Samos	550	37.000
Totaux	1.899.206	16.320.000

Ce qui donne pour l'empire turc tout entier une aire de 2,238,417 kilomètres carrés et une population de 26,180,000 habitants.

Pour la Russie, on se trouve en présence de documents nouveaux et qui sont dignes de

toute confiance; et de documents d'une antiquité vénérable, mais recueillis on ne sait trop comment. MM. Behm et Wagner les ont ainsi résumés :

	Superficie en verstes carrées.	Population.
Russie d'Europe (1870)	4.313.800 6	65.864.810
Pologne (1872)	111.375 4	6.528.017
Bessarabie (1878) (?)	3.140 2	127.000
Finlande (1877)	328.233 3	1.968.626
Caucase (1873-76)	385.887	5.391.744
Accroissement en Arménie (1878) (?)	22.643 7	536.600
Sibérie (1870)	10.979.687 2	3.440.362
Asie centrale	2.920.520 2	1.401.876
Mer Caspienne	386.125 2	»
Totaux	19.461.412 8	85.259.035

Quant à la région indépendante de l'Asie centrale, celle qui est comprise entre Khiva, Bokkara, l'Afghanistan et la Herse, et aux possessions russes, au-delà de la Caspienne, elles ont une superficie de 200,500 kilomètres carrés avec une population, selon Vanbéry, de 450,000 âmes.

L'aire de la région encore indépendante de Khiva est de 57,800 kilomètres carrés, et sa population de 700,000 âmes. Enfin, M. Keane, dans *Nature*, évalue à 1,100,000 le chiffre total des populations de souche turcomane, et MM. Wagner et Behm homologuent ce chiffre.

Passant aux autres parties de l'Asie, on trouve, pour la principauté de Bokkara et les territoires adjacents, une aire de 239,000 kilomètres carrés et une population de 2,130,000 habitants.

L'aire totale de l'Arabie est estimée à 3,156,600 kilomètres carrés, et sa population à 5,000,000 d'âmes. Pour la Perse, ces chiffres deviennent, l'un de 1,647,070, et l'autre de 7,000,000.

MM. Behm et Wagner, sans chercher à tenir compte des effets numériques du traité de Gandamak, portent l'aire de l'Afghanistan, à 721,744 kilomètres carrés, et sa population à 4,000,000 d'hommes, mais ils relatent le chiffre beaucoup plus élevé que M. Keane donne dans *Nature*, — 6,154,000.

Le Kafiristan a 51,687 kilomètres carrés et 1,000,000 d'habitants, et le Belouchistan 276,515 kilomètres carrés avec 350,000 habitants. 11,813,750 kilomètres carrés sont attribués à la Chine avec toutes ses dépendances, et 434,626,500 âmes, chiffre que plusieurs, avec raison peut-être, tiennent pour beaucoup trop élevé. Hong-Kong, en 1876, comptait 83 kilomètres carrés et 139,144 habitants, tandis que Macao avait 1,175 kilomètres carrés et 77,320 habitants. Le Japon, d'après le recensement de 1878, aurait une superficie de 370,711 kilomètres carrés, et sa population monterait à 34,338,504 habitants.

Pour l'Inde, beaucoup de chiffres sont plus récents que ceux que donne le *Bevolkerung*. La superficie totale des possessions anglaises, y compris le Barmâ, est de 899,341 milles carrés, et celle des États tributaires est de 357,903 : La population est de 191,095,441 pour les premières, et de 49,203,053 pour les secondes, soit un total de 1,457,224 kilomètres carrés et de 240,298,500 habitants. Les Français possèdent dans l'Inde 508 kilomètres $^1/_2$ carrés peuplés de 280,381 habitants (1877), et les Portugais ont 3,885 kilomètres carrés, avec 444,987 habitants. Ceylan a une aire de 24,702 milles carrés et une population de 2,755,577 (en 1877). Le tableau suivant montre, enfin, les superficies territoriales et les populations des diverses parties de l'Indo-Chine, d'après les documents les plus récents qu'on ait pu se procurer.

	Superficie en kilomètres carrés.	Population.
Burmah britannique	229.351	2.757.148
Manipur	19.675	126.000
Tribus orientales et méridionales de l'Assam	63.890	200.000
Burmah indépendant	457.000	4.000.000
Siam	276.850	5.750.000
Annam	440.590	21.000.000
Cochinchine française	59.457	1.600.000
Cambodje	83.361	890.000
Malaca indépendant	81.500	300.000
Établissement des détroits	3.472	350.000
Totaux	1.714.146	36.973.148

Les îles de l'archipel indien se divisent ainsi :

	Superficie en kilomètres carrés.	Population.
Iles Andaman	6.497	14.500
— Nicobar	1.772	5.500
— Sonde, Moluques, Célèbes, etc	1.698.757	27.343.000
— Philippines	295.585	7.450.000
Totaux	2.002.611	34.813.000

La population de l'Australie et de la Polynésie s'établit comme suit (1879) : Nouvelles-Galles du Sud, 693,743 habitants. — Victoria, 879,442 habitants. — Australie méridionale, 248,775 habitants. — Territoire du Nord, 3,625 habitants. — Queensland, 210,510 habitants. — Australie occidentale, 28,116 habitants. — Tasmanie, 109,947 habitants. — Nouvelle-Zélande, 476,642 habitants, y compris les Maoris.

Une appréciation exacte de l'aire de la Nouvelle Guinée la porte de 785,362 kilomètres carrés, ou bien à 807,956, avec les îles environnantes, et sa population peut s'élever à 500,000 âmes.

	Superficie en kilomètres carrés.	Population.
Mélanésie	145.855	606.800
Polynésie	9.791	130.400
Iles Sandwich	17.008	58.800
Micronésie	3.530	84.650
Totaux	176.184	880.650

L'aire totale de l'Afrique est estimée par le docteur Nachtigal à 29,283,390 kilomètres carrés. Voici comment elle se divise ainsi que la population dans ses diverses parties :

	Superficie en kilomètres carrés.	Population.
Maroc	812.332	7.829.000
Algérie	667.055	2.867.626
Tunis	111.348	2.100.000
Tripoli, etc	1.033.349	1.010.000
Sahara	6.180.426	2.850.000
Égypte et ses dépendances	2.986.915	17.420.000
Soudan central	1.714.983	31.770.000
Soudan occidental et Haute-Guinée	1.993.046	43.600.000
Abyssinie	333.279	3.000.000
Harar et pays des Gallois	1.897.038	15.500.600
Régions nord-équatorial	2.254.980	27.000.000
Régions sud-équatorial	1.717.909	20.000.000
Afrique du Sud indépendant	1.500.000	13.286.350
Afrique portugaise de l'Est	111.437	1.000.000
Afrique portugaise de l'Ouest	78.470	9.000.000
État libre d'Orange	968.418	75.000
Afrique anglaise du Sud	968.418	1.966.000
Iles africaines	626.054	3.892.400

Enfin, pour l'Amérique, nous avons :

Amérique anglaise du Nord, 3,248,018 milles carrés et 3,339,470 habitants. — Bermudes, 19 milles $^1/_2$ carrés et 13,810 habitants. — Possessions françaises nord-américaines, 90 milles carrés et 5,338 habitants. Quant aux États-Unis, MM. Behm et Wagner n'ont pu se servir des résultats du Census de 1880, qui n'était pas officiellement acquis encore; mais ne croient rien exagérer en portant à 48,500,000 le chiffre de leur population en 1880, sans compter 300,000 Indiens, et ils donnent 3,603,884 pour leur aire. On a ensuite : Mexique, 1,921,440 kilomètres carrés et 9,485,600 habitants. — Amérique centrale, 547,308 kilomètres carrés et 2,759,800 habitants. — Antilles, 244,478 mètres carrés et 4,312,000 habitants. — Guyane, 461,177 kilomètres carrés et 345,000 habitants. — Vénézuela, 1,137,915 kilomètres carrés et 1,784,197 habitants. — Colombie, 837,000 kilomètres carrés et 3,000,000 d'habitants. — Équateur, 623,205 kilomètres carrés et 1,148,000 habitants. — Pérou, 1,117,941 kilomètres carrés et 3,050,000 habitants. — Chili, 321,643 kilomètres carrés, et 2,400,000 habitants. — République Argentine, y compris la Patagonie, 3,051,076 kilomètres carrés et 2,400,000 habitants. — Uruguay, 186,920 kilomètres carrés et 440,000 habitants. — Paraguay, 288,920 kilomètres carrés et 293,841 habitants. — Brésil, 8,337,218 kilomètres carrés et 11,108,291 habitants. — Les îles Falkand enfin, 4,840 milles carrés et 1,394 habitants.

Pour finir MM. Behm et Wagner nous donnent la statistique des régions polaires. Dans le cercle arctique, elles embrassent une aire de 3,059,400 kilomètres carrés, mais les seules terres qui y soient régulièrement habitées sont l'Islande, 72,000 habitants, et Groëland, 10,000 habitants. On accorde au cercle antarctique 660,000 kilomètres carrés, mais, jusqu'ici, on ne lui connaît pas d'habitants.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 17 janvier. — Production contemporaine du soufre natif dans le sous-sol de Paris; par M. Daubrée. — « Les travaux qui viennent d'être exécutés à Paris, dans le sol de la place de la République, ont recoupé des amas de débris très-variés, au milieu desquels abonde du soufre natif. Celui-ci se présente en enduits facilement reconnaissables à leur couleur jaune, dans toutes les fissures des plâtras.

L'origine de cette substance, parfaitement indépendante des émanations du gaz d'éclairage, se rattache évidemment à la présence simultanée du sulfate de chaux des plâtras et des matières organiques, débris végétaux, fumier, cuir, fragments d'os, boues, qui lui sont associées. Quant à la réunion de ces matériaux divers, ils proviennent du remblayage de l'ancien fossé d'enceinte de la ville, opéré, il y a deux siècles, à peu près à l'endroit où coulait le ruisseau de Ménilmontant.

La teneur des échantillons recueillis en ferait un minerai industriellement exploitable, qui est analogue, aussi pour l'aspect, à des échantillons de la Sicile et d'autres contrées. Il consiste, en effet, en une brèche à menus fragments, incrustés de soufre cristallisé, qui contribue à les cimenter les uns aux autres.

On ne peut douter que cette production de soufre ne soit une imitation contemporaine de celle qui a donné naissance à beaucoup de gisements de soufre appartenant aux terrains stratifiés.

Il est des cas où le soufre résulte d'injections d'hydrogène sulfuré provenant de réservoirs profonds, qui, en outre, ont formé du sulfate de chaux aux dépens des roches calcaires; mais souvent aussi, et par suite d'une réaction inverse, le soufre résulte de la réaction mutuelle du sulfate de chaux préalablement stratifié et de matières charbonneuses, lignite ou bitume, dont une partie subsiste encore. »

— Ordre de naissance des premiers vaisseaux dans l'épi des *Lolium* (deuxième partie); par M. A. Trécul.

— Sur le traitement des vignes phylloxérées; par M. Marès. — « Ainsi que je l'écrivais à M. Dumas, dans une lettre qui a été communiquée à l'Académie le 28 juin dernier, j'ai obtenu, en 1880, par l'emploi du sulfocarbonate de potassium dissous dans l'eau et réparti autour des ceps, de manière à obtenir du liquide insecticide une action en profondeur, concentrée autour du tronc et de ses grosses racines, des résultats tout à fait satisfaisants.

Je vais tâcher d'indiquer ici ces résultats, qui, dans les terrains où je traite les vignes dont il sera question, me paraissent décisifs; mais je dois d'abord déclarer que, tout en les faisant connaître, mon intention n'est pas de les proposer comme exclusifs des autres procédés au moyen desquels on peut aussi ou défendre ou reconstituer les vignes attaquées ou détruites par le phylloxera.

Si j'étudie dans cette communication l'action d'un agent qui m'a donné de bons effets, ce n'est pas une raison pour que je méconnaisse le parti qu'on peut tirer du sulfure de carbone et des vignes américaines. Je les emploie concurremment, en cherchant leur meilleur mode d'application. Chaque procédé peut avoir sa valeur, selon les conditions dans lesquelles il sera employé. Il faut en faire l'étude avec soin. Ceux qui seront les meilleurs, les moins chers et les plus pratiques, seront préférés et s'imposeront d'eux-mêmes, s'ils sont réellement efficaces.

La vie du cep se concentre autour du tronc, et plus particulièrement dans la souche, de laquelle partent les grosses racines.

Tant qu'il ne s'y produit pas de lésions profondes qui en altèrent les tissus, tant qu'elle peut émettre des racines ou conserver celles dont elle est le centre, la vie peut revenir. C'est donc autour de la souche même et dans les profondeurs du sol, de manière à y saisir les colliers de grosses racines qui se forment ordinairement à l'extrémité souterraine du tronc, qu'il faut établir la préservation, et, au besoin, la médication des ceps attaqués.

On ne peut obtenir un pareil résultat qu'en établissant autour du cep lui-même et jusque dans ses profondeurs le traitement dont il est l'objet, et en se servant de moyens qui entraînent avec eux la diffusion des agents propres à détruire le phylloxera et à médicamenter le cep. Le sulfocarbonate de potassium, dissous dans l'eau à raison de 250 à 500 fois son poids, réalise toutes les conditions désirables pour atteindre le but poursuivi. Il détruit bien le phylloxera, et, comme le sulfure de potassium, qui est un des éléments de sa composition, il paraît pousser à la revivification des tissus ligneux.

Il s'agit donc de le faire pénétrer dans les profondeurs du sol, autour du tronc et de la souche de chaque cep, en les baignant ainsi que leurs grosses racines, à leur naissance et même sur une certaine longueur. On y parvient en déchaussant légèrement la vigne sur un faible diamètre, par exemple à 1 mètre pour celles qui sont espacées à $1^{m}.50$ en tous sens, et en donnant au déchaussement une forme conique dont l'axe est formé par le tronc. L'eau sulfocarbonatée qu'on verse dans cet auget s'infiltre dans le sol, en baignant à la fois le tronc et les grosses racines qu'elle suit dans leurs directions. Selon la consistance des terrains, elle descend très-bas. Ainsi, dans les sols légers et perméables, il suffit de 20 litres d'eau pour faire descendre à $0^{m}.50$ de profondeur, au moins, l'humidité autour du tronc et des racines principales, et imprégner la terre qui les entoure. Cette profondeur est déjà suffisante dans la plupart des vignobles où les ceps ne sont guère plantés qu'à $0^{m}.30$ de profondeur. Dans les sols plus forts, il faut augmenter la quantité du liquide : avec 30 litres par cep, on pénètre jusqu'à $0^{m}.50$ et souvent même jusqu'à $0^{m}.60$. C'est à cette quantité d'eau que je me suis arrêté dans la pratique. Selon les indications de M. Dumas, cette eau doit être employée en deux fois. On dissout l'agent toxique à raison de 60 grammes de sulfocarbonate dans 20 litres d'eau, et on les répand au pied du cep. Dès qu'ils sont imbibés, on lave cette première application en versant encore sur elle 10 litres d'eau claire; on pénètre ainsi très-bas. Lorsque l'application du sulfocarbonate de potasse dissous se fait en surface, afin d'atteindre tous les phylloxeras, l'imbibition du liquide dans le sol ne produit que de très-faibles résultats qui annulent en quelque sorte son action.

Ainsi, l'espacement des ceps à 1m.50 en tous sens et en carré donne pour chacun d'eux 2m.25 de surface. 30 litres d'eau versés sur ces 2m.25 ne les couvrent guère que d'une épaisseur de liquide de 0m.012, s'il est uniformément répandu. En pareil cas, la pénétration dans un sol à surface ressuyée et sèche, comme c'est presque toujours le cas, ne se fait guère qu'à 0m.11 ou 0m.12 de profondeur. A ce niveau, dès que le phylloxera a envahi la vigne, les chevelus et les radicelles ont péri, et l'insecte ne se trouve guère que sur les racines situées plus bas; il descend même encore pour fuir les effets de l'insecticide, et il se loge sur les racines profondes, parfois même sur le corps de souche, qu'il aurait encore épargné. L'effet du traitement est perdu et la vigne peut être compromise. Pour pénétrer plus profondément sur toute la surface et descendre à 0m.40, par exemple, il faudrait tripler et quadrupler les quantités d'eau, délayer outre mesure le sulfocarbonate et en annuler ainsi l'action toxique; on arrive alors à d'immenses difficultés : encore ne réussit-on pas à détruire tous les insectes, comme l'a prouvé l'expérience de Maucey.

C'est après avoir constaté ces faits et ces accidents qu'en 1879, agissant sur des vignes depuis longtemps phylloxérées (1873 et 1874) et très-attaquées, j'ai abandonné les traitements en surface pour les applications en profondeur. Les résultats en ont été des plus remarquables.

Le traitement par le sulfocarbonate de potassium dilué me paraît donc de nature à conserver les vignes sur lesquelles il sera régulièrement appliqué. Les vignobles de grand cru finiront par l'adopter dès que le phylloxera y fera son apparition, car il a l'avantage de constituer un procédé sûr, qui ne porte aucun préjudice à la vigne, et qui en favorise le développement, tout en détruisant sur elle les insectes parasites. Il possède la précieuse propriété de pouvoir être employé sans inconvénient pendant toute la période de végétation. Il permet donc au besoin d'attaquer et de détruire le phylloxera, lorsqu'on voit se produire et paraître les nymphes de la forme ailée. Enfin, si dans les vignobles du Midi, sous le climat des longues sécheresses estivales, et dans les parcelles très-attaquées et affaiblies, deux applications paraissent nécessaires, dans ceux des régions plus tempérées et plus arrosées de l'Est, du Centre et de l'Ouest, qui sont rafraîchis par des pluies d'été, une seule application sera probablement suffisante. »

— Découvertes dans l'Afrique équatoriale. Rencontre de MM. de Brazza et Stanley. Communications faites par MM. de Lesseps et de Quatrefages. — Ces nouvelles sont très-intéressantes, mais de la compétence de la Société de géographie. On ne peut parler de tout dans un journal scientifique.

— Observations de la comète *f*, 1880 (Pechüle), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest); par M. G. Bigourdan. Communiquées par M. Mouchez.

— Sur le déplacement d'une figure invariable. Note de M. G. Darboux.

— Intégration, sous forme finie, d'une nouvelle espèce d'équations différentielles linéaires à coefficients variables. Note de M. D. André, présentée par M. Hermite.

— Sur la théorie des plaques vibrantes. Note de M. E. Mathieu.

— Sur les combinaisons complètes; nombre des combinaisons complètes de m lettres n à n. Note de M. A.-G. Melon.

— Remarques sur une opinion que m'attribue une Note de M. Cornu. Note de M. Gouy.

— Minimum du pouvoir de résolution d'un prisme. Note de M. Thollon.

— Sur la production de signaux intermittents à l'aide de la lumière électrique. Deuxième Note de M. E. Mercadier, présentée par M. Cornu.

— Observations à propos d'une communication récente de M. Dunand, sur un procédé pour faire reproduire la parole aux condensateurs électriques. Note de M. C. Herz.

— Quelques faits pour servir à l'histoire de la nitrification. Note de MM. P. Hautefeuille et Chappuis. — « I. Schœnbein a publié de nombreuses réactions, corrélatives des combustions lentes, qui l'ont convaincu que les oxydations effectuées à une basse tempéra-

ture jouent un rôle important dans la nitrification; les réactions signalées par cet illustre chimiste sont très-complexes, et l'on sait que les interprétations qui en ont été données par ses commentateurs n'ont pas apporté tous les éclaircissements désirables, car les réactions intermédiaires, qui expliquent tous les phénomènes observés, n'ont été découvertes que récemment par M. Berthelot. Schœnbein avait, d'une façon positive, attribué à la combinaison de l'ozone avec l'azote la formation des nitrates. M. Berthelot a établi que cette explication était inadmissible, puisque ces deux corps ne peuvent se combiner directement.

La nitrification par production directe d'acide hypoazotique exige, d'autre part, de très-fortes tensions électriques, et qui ne sont guère réalisées que dans les orages.

II. Nous avons constaté que les effluves électriques, assez intenses pour faire beaucoup d'ozone en peu de temps, et qui cependant n'atteignent pas les tensions nécessaires à la formation d'acide hypoazotique dans un mélange d'oxygène et d'azote, jouissent de la propriété de former aux dépens de ce mélange un composé oxygéné de l'azote instable et dont on peut déceler des traces à l'aide du spectroscope.

Il nous a paru intéressant de rechercher quelle variation subissait la production de ce composé quand on faisait décroître la tension électrique depuis la tension limite qui cesse de donner ce corps, pour produire l'acide hypoazotique, jusqu'aux tensions les plus faibles qui soient capables de transformer l'oxygène en ozone.

On sait, par les expériences de M. Berthelot, que la production de l'ozone décroît plus vite que la longueur de l'étincelle qui règle l'intensité de l'influence (1). Nous devions donc nous demander si, avec des décharges très-faibles, il serait encore possible de constater par le spectroscope la présence dans l'ozone d'un composé oxygéné de l'azote.

Nous avons soumis dans un tube à effluves, à surfaces concentriques distantes de $0^m.002$, un mélange d'oxygène et d'azote à l'action des faibles décharges électriques d'une bobine de Ruhmkorff, de $0^m.06$ de longueur, donnant une étincelle de $0^m.004$ au plus. L'ozone formé est si dilué, que ses bandes d'absorption ne sont pas visibles avec une colonne gazeuse de 2 mètres. Cependant, on soupçonne la plus intense des bandes du spectre du composé oxygéné. Nous avons contrôlé ce résultat par un artifice qui consiste à chauffer le courant gazeux avec une lampe à alcool : les bandes de l'acide hypoazotique, provenant de la décomposition que l'on détermine par cette élévation de température, apparaissent dans le vert et le bleu, ne laissant ainsi aucun doute sur la formation d'un composé oxygéné de l'azote, malgré la faible tension électrique employée.

Les causes qui amènent un ralentissement très-grand dans la production de l'ozone ne suppriment donc pas d'une façon absolue la formation de l'acide nouveau.

Nous avons alors augmenté progressivement la tension électrique et constaté que la proportion du composé oxygéné de l'azote croît assez régulièrement. La bobine de Ruhmkorff de petit modèle a été remplacée par une plus forte, et nous avons cessé nos essais, dans la crainte de briser notre appareil, alors que la machine pouvait donner une étincelle de $0^m.07$, sans avoir pu réussir à former de l'acide hypoazotique. Nous avions prévu ce fait, puisque M. Berthelot a démontré que la production d'acide hypoazotique nécessite l'emploi des tensions les plus fortes qu'on puisse réaliser avec les appareils de Ruhmfforff.

La formation de l'acide pernitrique semble donc suivre une marche analogue à celle de la production de l'ozone. L'analogie semble complète si l'on admet que l'acide hypoazotique obtenu à partir d'une certaine tension est un produit de réaction secondaire : l'étincelle forme moins d'ozone que l'effluve, parce qu'elle porte les gaz à une température où l'ozone est partiellement détruit. Une très-forte effluve ou une étincelle forme l'acide pernitrique, mais porte en même temps ce gaz à une température où sa décomposition en acide hypoazotique est rapide.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XII, p. 448.

III. Nous avons cherché, pour vérifier ces idées, à rendre manifeste le rôle de la chaleur dans la production de l'acide hypoazotique. Il était utile, pour cela, de connaître bien exactement les conditions de la décomposition du nouvel acide sous l'influence de la chaleur seule.

Nous avons constaté que l'acide pernitrique se décompose à toutes les températures, mais qu'à 130 degrés la décomposition est complète en quelques instants; les produits de la décomposition sont, dans ces conditions, de l'acide hypoazotique et de l'oxygène.

La production simultanée d'ozone et d'acide pernitrique par l'effluve ne peut-elle pas permettre d'affirmer que les gaz n'ont pas été portés par le passage de l'électricité à une température voisine de celle-là? La production d'acide hypoazotique ne peut-elle pas permettre de conclure que cette température a été dépassée?

La réponse ne paraît pas douteuse après des expériences nombreuses, dans lesquelles nous avons cherché avec succès à faire acquérir aux effluves, qui fournissaient l'acide pernitrique, la propriété de donner de l'acide hypoazotique, en élevant artificiellement la température du gaz soumis à l'influence électrique. Nous n'en citerons que deux : la tension électrique étant mesurée par une étincelle de $0^m.03$, il a fallu porter l'appareil tout entier à 80 degrés pour voir succéder à la production de l'acide pernitrique celle de l'acide hypoazotique; dans une autre, la tension étant mesurée par une étincelle de $0^m.07$, il a suffi d'une température de 65 degrés pour déterminer cette décomposition.

En résumé, dans les limites où nous avons opéré, on peut donc, à une tension donnée, obtenir à des températures différentes l'acide pernitrique ou l'acide hypoazotique.

IV. La conséquence de ces faits, c'est que des effluves correspondant à des tensions assez faibles peuvent fournir de l'acide nitrique, produit ultime de la décomposition de l'acide pernitrique.

Mais, pour pouvoir admettre que ces effluves, si elles se produisent dans l'atmosphère, déterminent la nitrification, il faut que la vapeur d'eau ne s'oppose pas à la formation du composé oxygéné de l'azote. Or, nous avons constaté que les bandes caractéristiques de ce corps ne se trouvent plus dans l'ozone préparé avec l'air incomplétement desséché. Mais alors, quand on fait passer à la température ordinaire plusieurs litres d'air dans l'appareil à effluves, les parois de l'espace annulaire sont recouvertes d'un léger enduit acide qui fume fortement dans l'air humide. Ici encore on forme donc un acide qui possède une tension de vapeur très-sensible.

Si l'on opère dans des conditions différentes, avec de l'air saturé d'humidité et surtout dans un courant de vapeur d'eau, de façon à laver constamment l'appareil à effluves maintenu environ à 100 degrés, on recueille de notables quantités d'acide nitrique. Nous avons pu, en faisant passer lentement 3 litres d'air avec de la vapeur d'eau, recueillir $0^{gr}.054$ d'acide nitrique.

La production de l'acide nitrique est donc possible dans ces conditions variées. Pourtant, avant de chercher à faire l'application de ces faits aux nitrières, il faudrait avoir des notions précises sur les tensions électriques observées dans les régions du globe où l'on constate l'existence et la production d'abondants dépôts de nitrates. »

— Sur la conservation des grains par l'ensilage. Note de M. A. Muntz. — « J'ai montré (1) que les grains placés à l'air produisent des quantités d'acide carbonique bien plus grandes que les grains conservés en vases clos. En examinant comparativement des lots de grains conservés à l'air ou ensilés, on devait donc s'attendre à trouver des différences dans leur composition.

Nous citons, comme exemple, de l'avoine dont nous avons examiné comparativement deux lots, dont l'un avait été ensilé pendant trente mois, et dont l'autre était resté en tas, dans un grenier aéré, pendant le même temps. Comme point de repère, nous avons pris le nombre de grains, élément qui ne varie pas. Les résultats sont frappants. Le lot conservé à l'air avait perdu 7.2 pour 100 de sa matière fixe de plus que l'avoine ensilée;

(1) Voir 1re Note, *Moniteur scientifique*, février 1881, p. 202.

l'analyse a montré que cette perte portait surtout sur l'amidon, qui avait diminué de 6 pour 100 de grain. La protéine avait subi une diminution plus faible, mais nullement négligeable. Cette perte, portant sur les éléments les plus utiles du grain, lui enlève une partie de sa valeur nutritive.

Citons encore du maïs resté à l'air pendant seize mois, qui avait perdu environ 10 pour 100 de son poids de matière fixe en plus de ce qu'avait perdu le même maïs ensilé. Cette déperdition est due en partie aux phénomènes de combustion, en partie à l'action mécanique des pelletages fréquents auxquels on est forcé de soumettre le grain conservé à l'air. Par l'ensilage, on évite donc une déperdition notable de substance, et des frais de manutention qui sont loin d'être négligeables.

Mais pour que l'ensilage des grains donne les résultats précieux dont cette méthode de conservation est susceptible, il est indispensable de réunir trois conditions : la siccité relative du grain, une fermeture parfaite du silo, et le maintien des parois à une température sensiblement constante. »

— Étude sur les tourbes des terrains cristallisés du Finistère. Note de M. E. de Molon. — « En 1872, les tourbes de la vallée de l'Aven (Finistère) fixèrent mon attention d'une manière toute spéciale. Les plantes dont elles sont formées sont principalement des mousses, dont les plus importantes sont les Sphaignes (*Sphagnum acutifolium*, *Sphagnum cymbifolium*). Ces végétaux croissent exclusivement par leur sommet. A mesure que les parties supérieures s'élèvent, les parties inférieures meurent et se transforment en tourbe. D'autres mousses, telles que les Hypnum, des Presles (*Equisetum palustre*) et de nombreux phanérogames (Cypéracées, Graminées, etc.) concourent, pour une bien plus faible partie, à la même transformation. Enfin, souvent on rencontre dans ces tourbes des arbres entiers.

Dans un foyer d'appartement, ces tourbes s'allument très-facilement, brûlent avec une très-longue flamme, sans laisser de fumerons; elles donnent de 4 à 7 pour 100 de cendres légères, souvent moins, très-rarement plus; elles ne renferment que $0^{kgr}.620$ de soufre pour 100. Les essais qui en ont été faits pour le chauffage des locomotives des chemins de fer ont parfaitement réussi.

Dans les cinq départements de la Bretagne, la tourbe occupe une étendue de plusieurs milliers d'hectares; les gisements en sont généralement très-disséminés, sauf sur quelques points. Mais la tourbe de ces nombreux gisements est loin d'avoir la même qualité; celle qui est formée dans les grandes dépressions, sujettes aux inondations, renferme toujours de notables proportions de sable et d'argile, tandis que celle de certaines vallées secondaires n'en contient pour ainsi dire pas.

Les essais que j'ai fait faire avec de la tourbe de la vallée de l'Aven, pour la production du gaz d'éclairage, révélèrent une propriété extrêmement curieuse de cette matière. Traitée par les dissolvants appropriés, elle donna, dans une proportion considérable, une matière d'aspect intermédiaire entre la résine et la cire, matière que les tourbes de diverses provenances ne fournissent qu'en quantité à peine appréciable, et encore dans une tourbe de Hollande seulement.

Pour opérer l'extraction des produits constituants de cette tourbe, j'ai demandé à M. Durin, chimiste, de me prêter son concours. Je joins ici le résumé de son étude :

« *Résumé.* — 100 kilogrammes de tourbe distillés dans le vide ont donné en produits purifiés :

Pseudo-paraffine et paraffine (blanches)	8.840
Huile légère (benzine, toluène)	1.100
Huile (photogène) de 150 à 220 degrés (densité, 0.807) et huile de même point d'ébullition, mais contenant encore beaucoup de paraffine (densité, 0.840)	4.732
Phénols bruts	2.000
Matières résineuses solubles dans la soude, produits méthyliques, aromatiques, brai, pertes, etc	2.740
	19.412
Coke par 100 kilogrammes de tourbe	45 kilogrammes.
Sulfate d'ammoniaque par 1000 kilogrammes de tourbe	10 —
Acide acétique monohydraté par 1000 kilogrammes de tourbe	11 à 12 kilogrammes.

Outre ces produits, il y a beaucoup de corps intéressants qu'on pourra recueillir en grand facilement et qui peuvent par leurs propriétés être utilisés, tels que des acétones, des hydrures de méthyle, butyle, etc. »

— Sur les parties du pancréas capables d'agir comme ferments; par M. A. Béchamp. — « *Des microzymas pancréatiques.* — Il est assez facile, avec un peu de soin, par broiement, lévigation avec de l'eau légèrement alcoolisée, filtration et lavage, surtout en hiver, de séparer les microzymas de la glande. En masse, ceux du pancréas de bœuf ont l'apparence de belle levûre de bière blonde. Mais, tels qu'on les isole par ce traitement, ils sont empâtés dans une couche de corps gras qui leur forme comme une atmosphère, ce qui a fait dire que les granulations moléculaires du pancréas sont des granulations graisseuses. Un traitement à l'éther légèrement alcoolisé les débarrasse de corps gras, et un nouveau lavage à l'eau de tous les matériaux solubles dans ce véhicule. On enlève ainsi toute trace de leucine, etc. Obtenus de cette façon, parfaitement isolés, à peine souillés de quelques débris étrangers, ils ont moins de $0^{mm}.0005$ de diamètre; on n'y découvre pas trace de bactéries, et leur couleur est brun grisâtre. Ils fluidifient très-facilement et très-rapidement l'empois. L'eau que l'on filtre sur eux acquiert presque indéfiniment la propriété d'opérer la même fluidification. Vingt pancréas de bœuf fournissent plus de 130 grammes de microzymas humides, contenant environ 12 pour 100 de matière sèche.

Je me suis assuré que c'est à tort que l'on confond ce que l'on appelle *peptone pancréatique* avec ce que l'on nomme *peptone gastrique*. Les produits diffèrent complétement, lorsqu'on les définit par leurs pouvoirs rotatoires. En outre, à un autre point de vue, la différence d'action du suc gastrique et des microzymas pancréatiques est énorme. Le suc gastrique (physiologique, de chien) ne donne, avec aucune des matières albuminoïdes précédentes, aucune trace appréciable de leucine ou de tyrosine. Au contraire, avec les microzymas pancréatiques, la matière albuminoïde digérée est toujours accompagnée de produits cristallisables (leucine, etc), dont le poids peut être plus grand que le poids des microzymas employés. Avec la fibrinine, pour 15 grammes de matière sèche et 6 grammes de microzymas pancréatiques contenant $0^{gr}.8$ de matière sèche, la quantité de produits cristallisables a été de $2^{gr}.5$, c'est-à-dire le sixième de la matière albuminoïde et trois fois le poids des microzymas secs. Bref, il me paraît prouvé que, si l'action du suc gastrique provoque une modification de la matière albuminoïde avec fixation d'eau, l'action des microzymas pancréatiques a pour effet une transformation bien plus profonde, au moins comparable à la décomposition de l'amygdaline par les microzymas amygdaliques ou par la synaptase.

Il est très-remarquable que les transformations effectuées par les microzymas pancréatiques s'accomplissent sans qu'il se manifeste le moindre indice de putréfaction. Même après vingt-quatre heures de séjour à l'étuve, à la température physiologique, il est impossible, avec la caséine, la syntonine, la fibrinine, la primovalbumine, l'acidalbumine, et même quelquefois avec la fibrine, de percevoir la moindre trace d'odeur désagréable.

Les microzymas n'épuisent pas leur activité par une première action sur une matière albuminoïde donnée; ils peuvent servir une seconde fois et sortent de ces épreuves sans avoir sensiblement changé de forme.

En résumé, toutes les propriétés connues du pancréas sont concentrées dans ces microzymas. »

— Recherches anatomiques sur les appareils digestifs, nerveux et reproducteur de l'onchidie; par M. J. Joyeux-Laffuie.

— Hypertrophie et multiplication des noyaux, dans les cellules hypertrophiées des plantes; par M. Ed. Prillieux.

— Sur la production du verglas. Note de M. Minary, présentée par M. Résal.

— M. Mandl adresse une Note relative à « l'influence des vapeurs résineuses sur la marche et la terminaison des affections bronchiques et bronchopulmonaires. » Le *Compte-rendu* ne donne rien de cette Note.

Séance du 24 janvier. — M. Berthelot dépose sur le bureau un supplément à son *Essai de mécanique chimique*.

— Sur le développement périodique d'une fonction quelconque des rayons vecteurs de deux planètes; par M. F. Tisserand.

— Sur la théorie de la chaleur; par M. H. Résal.

— Sur une maladie nouvelle provoquée par la salive d'un enfant mort de la rage. Note de M. L. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux. — Nous renvoyons à plus tard ce nouveau travail de M. Pasteur, la question de la rage étant en ce moment à l'étude à l'Académie de médecine. Nous réunirons tous les travaux.

— Expériences montrant que la *thiotétrapyridine* et l'*isodipyridine* ne sont pas douées du pouvoir toxique que possède la nicotine, dont elles sont des dérivés. Note de M. A. Vulpian. — Des expériences résumées de la Note du savant physiologiste, il résulte que les dérivés de la nicotine, obtenus par MM. Cahours et Etard, et auxquels ils ont donné les noms que nous avons soulignés plus haut dans le titre de ce Mémoire, absorbés à l'état de sels solubles et à des doses assez élevées, ne paraissent pas exercer la moindre action toxique sur les mammifères (chiens, chats). Il en résulte aussi que les effets observés chez les grenouilles, à la suite de l'absorption de ces substances, n'ont aucune analogie avec ceux que produit l'alcaloïde du tabac.

— Le contact mécanique du gneiss et du calcaire, dans l'oberland bernois, observé par M. A. Baltzer. Note de M. B. Studer, présentée par M. Daubrée.

— L'Académie procède à l'élection d'un correspondant pour la section de botanique, en remplacement de feu M. Schimper.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 36 :

M. Oswald Heer obtient	....	32	suffrages.
M. de Bary	—	3	—
M. Gœppert	—	1	—

M. Oswald Heer est proclamé correspondant de l'Académie.

— Éléments et éphéméride de la comète *f* 1880 (Pechüle); par M. G. Bigourdan. Présentés par M. Mouchez.

— Présentation d'une épreuve photographique de la nébuleuse d'Orion; par M. H. Draper. Lettre à M. Cornu.

— Sur les diviseurs de certaines fonctions homogènes du troisième ordre à deux variables. Note de M. P. Pepin.

— Sur la distinction des intégrales des équations différentielles linéaires en sous-groupes. Note de M. Casorati.

— Sur la séparation des racines des équations dont le premier membre est décomposable en facteurs réels et satisfait à une équation linéaire du second ordre. Note de M. Laguerre, présentée par M. Hermite.

— Sur le choix de l'unité de force dans les mesures électriques absolues. Note de M. Lippmann, présentée par M. Jamin.

— Lois du dégagement de l'électricité par pression, dans la tourmaline. Note de MM. Jacques et Pierre Curie, présentée par M. Friedel.

— Sur la baryte employée pour obtenir de l'arsenic, avec l'acide arsénieux et les sulfures d'arsenic. Note de M. Ch. Brame. — « En chimie légale, pour réduire l'acide arsénieux, on emploie souvent soit le cyanure potassique, soit le noir de fumée, chauffé et additionné de potasse. Ces substances ont le grand désavantage de contenir des substances déliquescentes, qui, d'une part, s'opposent en partie à la réaction, et, d'autre part, émettent de la vapeur d'eau, qui est en assez grande quantité pour briser, en se condensant, les tubes à essais chauffés au rouge.

Depuis quarante ans, j'emploie la baryte, qui, bien qu'hydratée et réduite en poudre, ne présente pas ces inconvénients; la réaction que manifeste le mélange d'acide arsénieux en poudre et de baryte pulvérulente, chauffé au rouge, est instantanée et n'est accompagnée d'aucun dégagement d'humidité. L'anneau formé a un aspect parfaitement métallique.

Il se produit, comme je l'ai reconnu, d'une part, de l'arsenic métallique, et, de l'autre, de l'arséniate de baryte, qui, dissous dans l'acide nitrique, précipite en rouge brique le nitrate d'argent.

On obtient des résultats analogues, mais moins marqués, avec la chaux, la potasse et la soude.

Les sulfures d'arsenic (réalgar et orpiment) donnent également de l'arsenic avec la baryte, mais moins facilement que lorsqu'on emploie l'acide arsénieux. Avec l'orpiment, il y a déflagration.

En faisant agir le chlore sur les anneaux d'arsenic obtenus par l'appareil de Marsh modifié, on obtient, en partie, du perchlorure d'arsenic, qui, à l'air, par l'action de l'humidité, se transforme en acide chlorhydrique et en acide arsénique, précipitant le nitrate d'argent en rouge brique. »

— Action de l'acide carbonique sec sur la chaux vive; par M. F.-M. Raoult. — « *Combustion vive de la chaux dans l'acide carbonique.* — Je place dans un petit ballon de verre de la chaux vive, en morceaux d'environ 1 centimètre cube, provenant de la décomposition du marbre blanc dans un four à gaz de Perrot. Je chauffe ce ballon sur un fourneau à gaz, jusqu'à la température où le verre commence à se ramollir. Alors j'éteins le feu, et, sans perdre de temps, je dirige dans le ballon un courant rapide d'acide carbonique sec et pur. La chaux, dans ces conditions, absorbe l'acide carbonique avec une énergie extraordinaire, et, en peu d'instants, *elle devient incandescente.* Le phénomène est parfaitement visible, même en plein jour, mais il est plus remarquable dans une demi-obscurité. L'incandescence, avec 100 grammes de chaux, peut durer environ un quart d'heure. Cette jolie expérience de cours réussit également avec la chaux grasse du commerce, pourvu qu'elle ne renferme pas plus de 2 à 3 pour 100 de matières étrangères et qu'elle n'ait pas été cuite à une température trop élevée.

Formation d'un carbonate bibasique de chaux. — Si, dans l'expérience précédente, on opère sur 56 grammes de chaux pure, obtenue à une température peu supérieure à 900 degrés, on trouve, après que l'incandescence a disparu, une augmentation de poids variant de 22 à 23 grammes. Ce résultat s'est constamment produit dans des expériences conduites très-diversement et où l'on a fait varier la durée de l'action, la température, la masse et l'état de la chaux.

Il faut conclure de là que la combustion vive de la chaux dans l'acide carbonique sec, à la pression atmosphérique, donne naissance à un carbonate bibasique de la formule CaO^2,CO^2.

Impossibilité pratique de produire le carbonate de chaux neutre par synthèse directe. — Le carbonate ci-dessus peut absorber de nouvelles quantités de gaz acide carbonique, mais avec une grande lenteur. C'est au rouge naissant vers 550 degrés que l'action se fait le moins difficilement. Souvent, après une *semaine entière* d'expérience, l'augmentation de poids est à peine de $^1/_{100}$. Du carbonate de chaux chimiquement pur, obtenu par précipitation, soumis au même traitement pendant le même temps, ne change pas de poids.

Influence d'une forte calcination sur les propriétés chimiques de la chaux. — La chaux qui a une fois subi l'action d'une température supérieure à 1100 degrés n'agit sur l'acide carbonique sec qu'avec une lenteur beaucoup plus grande, et n'absorbe qu'environ la moitié en poids d'acide carbonique qu'elle aurait absorbé si elle n'avait pas été calcinée à une température supérieure à 1100 degrés, soit à 1400 degrés environ. »

— Sur les déperditions de composés nitreux, dans la fabrication de l'acide sulfurique, et sur un moyen de les atténuer. Note de MM. Lasne et Benker. — « Dans la marche ordinaire des appareils à acide sulfurique, munis de tours de Gay-Lussac, il se perd une certaine quantité de composés nitreux, ce qui nécessite une dépense correspondante d'azotate de soude ou d'acide azotique. Après avoir étudié la cause de ces déperditions, nous avons réussi à les atténuer et à les réduire au tiers de ce qu'elles sont dans les usines les mieux conduites.

La seule perte réellement importante est celle qui se produit par suite de la teneur en

acide hypoazotique des gaz qui ont traversé la tour de Gay-Lussac et s'échappent dans l'atmosphère.

Les gaz qui sortent des chambres de plomb doivent contenir au moins 5 pour 100 d'oxygène en excès, ce qui est nécessaire pour que l'oxydation de l'acide sulfureux soit complète. On est conduit à admettre que, en présence de cette quantité d'oxygène libre, les composés nitreux sont à l'état d'acide hypoazotique. D'autre part, il est reconnu que l'acide sulfurique, chargé de produits nitreux par son parcours au travers des tours, contient exclusivement de l'acide azoteux. Nous avons vérifié ce fait par des expériences répétées dans les circonstances les plus variées que permette la marche des appareils.

Il y a là une contradiction apparente qui nous a frappé et dont nous avons recherché l'explication. L'acide hypoazotique se dissout dans l'acide sulfurique à 62° Baumé et peut, dans certaines circonstances, se combiner avec lui. Mais ces combinaisons sont peu stables, et leur tension de dissociation est déjà très-grande à la température ordinaire, à tel point que le passage d'un courant d'air ou d'acide carbonique sec dégage intégralement l'acide hypoazotique, sans qu'il ait subi aucune altération. Une légère élévation de température accélère encore ce dégagement. Dans le mélange gazeux qui arrive aux tours, l'acide hypoazotique n'occupe que 3 millièmes environ du volume total : sa tension est donc très-faible, et l'on conçoit que l'acide sulfurique ne puisse pas le retenir en quantité importante. Aussi n'en rencontre-t-on pas de traces sensibles dans l'acide qui s'écoule de l'appareil.

L'acide azoteux se comporte tout différemment ; il donne avec l'acide sulfurique une combinaison définie et très-stable, que ne détruit pas l'action d'une chaleur modérée, ni même le passage de l'acide sulfureux : ce n'est qu'en l'étendant d'eau qu'on décompose cette combinaison nitrsosulfurique, connue sous le nom de *cristaux des chambres de plomb*. L'acide azoteux, une fois combiné à l'acide sulfurique, est donc fixé ; mais il reste à expliquer comment se forme l'acide azoteux dans les tours. Diverses observations pratiques nous ont mis sur la voie. Nous avons remarqué que le titre en acide nitreux de l'acide sulfurique qui s'écoule des tours est d'autant plus faible que la marche des chambres est plus nitreuse, fait qui paraît anormal. La déperdition de produits nitreux diminue en même temps que l'intensité de la coloration des gaz qui entrent dans la tour. Examinant alors ces gaz avec le plus grand soin, nous y avons toujours constaté la présence d'une quantité très-faible, mais variable, d'acide sulfureux, dont la coexistence avec l'acide hypoazotique ne peut être due qu'à l'imperfection du mélange. Tels sont les faits qui nous ont fourni l'explication cherchée.

Les gaz en cet endroit sont presque secs, mais non pas d'une façon absolue. L'acide sulfureux, rencontrant l'acide hypoazotique, le réduit ; mais cette réduction s'arrête à l'acide azoteux, parce que, aussitôt qu'il est formé, ce produit s'unit à l'acide sulfurique engendré en même temps, pour donner le composé nitrososulfurique stable. La réaction se passe entre 2 équivalents de chacun des deux corps. 1 équivalent d'acide azoteux est définitivement retenu ; l'autre se dégage, pour s'oxyder à nouveau et recommencer un peu plus loin les mêmes réactions. L'acide sulfurique qui baigne le coke contenu dans la tour a surtout pour effet de recueillir l'acide nitrososulfurique formé dans les gaz, de le dissoudre et de l'amener au bas de la tour. Il n'agit chimiquement que dans le cas exceptionnel où il rencontre de l'acide azoteux tout formé. La dissolution nitrososulfurique étant inaltérable, les produits nitreux sont désormais à l'abri de toute atteinte. Nous avons indiqué qu'il reste dans le mélange gazeux une très-faible quantité de vapeur d'eau : cette condition est nécessaire, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique complétement secs ne réagissant pas entre eux, le composé nitrososulfurique contenant de l'eau combinée. Au contraire, une proportion d'eau un peu plus forte détruirait la combinaison.

Si la récupération des produits nitreux est plus complète quand les gaz sont à peine jaunâtres, cela tient donc à ce qu'alors ils contiennent une proportion d'acide sulfureux plus voisine de ce qu'elle doit être. Mais cet état est impossible à maintenir dans la pratique, la moindre influence le modifiant, pour le rendre nitreux ou sulfureux, et causant

des pertes dans les deux cas. On est conduit à marcher avec excès de produits nitreux, quitte à perdre la quantité d'acide hypoazotique qui n'a pas rencontré d'acide sulfureux pour se combiner avec lui. Il est donc permis de dire que le poids de produits nitreux retenu est proportionnel à la quantité d'acide sulfureux coexistant dans les gaz à leur entrée dans les condensateurs de Gay-Lussac.

S'il en est ainsi, il suffit de rétablir la juste proportion par une injection directe d'acide sulfureux, à un état hygrométrique convenable, au pied de la tour, pour que les réactions soient complètes. Les gaz s'appauvriront simultanément d'acide sulfureux et d'acide hypoazotique, par suite de la perfection de plus en plus grande du mélange et des contacts répétés avec l'acide à 62 degrés, et, si les proportions ont été bien réglées, ils ne contiendront plus à leur sortie que des traces absolument insignifiantes de l'un ou de l'autre de ces deux corps. Telles sont les conditions que nous avons réalisées, et l'expérience est venue pleinement confirmer nos prévisions. Nous sommes arrivés ainsi à réduire la dépense de nitrate au tiers de ce qu'elle était antérieurement.

Le but que nous poursuivions était donc atteint; mais nous avons reconnu bientôt que l'emploi de ce procédé donnait lieu à d'autres avantages de grande importance. On ne s'expose plus, en effet, à des pertes considérables auxquelles on s'expose en marchant avec excès de vapeurs nitreuses, puisqu'on est à même de rétablir l'équilibre dans la composition des gaz au moment voulu. Il en résulte qu'on peut précipiter les réactions, obtenir le plus haut rendement possible en acide sulfurique, et enfin augmenter le poids de pyrite brûlée par un appareil d'un cube déterminé. C'est ainsi qu'à la manufacture de Javel, où ont été faits ces essais, on arrive à brûler $2^{kgr}.400$ de pyrite par mètre cube de chambre, sans nuire au rendement de l'acide sulfurique et sans augmenter la dépense de nitrate. »

— Sur la résistance à la flexion du verre trempé. Note de M. de la Bastie. — « L'Académie a bien voulu accueillir les premiers résultats de mes recherches sur le verre trempé. La résistance au choc du verre modifié par la trempe avait paru remarquable. Aujourd'hui que le verre trempé est entré définitivement dans le domaine de l'application, il est devenu plus facile d'apprécier exactement, sur des échantillons nombreux et homogènes, ses principales propriétés. J'ai l'honneur de transmettre à l'Académie le résultat d'essais qui ont été récemment faits au laboratoire d'épreuves de M. Thomasset, dans le but de comparer la résistance à la flexion des verres et glaces ordinaires avec celle des verres et glaces trempés. Une première série, de trente-six essais comparatifs, a montré que :

1° L'élasticité est plus que doublée dans le verre trempé.

2° Le verre simple trempé a une résistance environ 2.5 fois plus grande que le verre double ordinaire.

3° Le verre demi-double trempé est environ 3.10 fois plus résistant que le verre double ordinaire.

Une autre série, de quarante-trois essais, montre que :

1° Tandis que les flèches prises par les glaces ordinaires sont si faibles qu'elles n'ont pu être relevées, les glaces trempées s'infléchissaient sous les charges;

2° Les glaces polies trempées, ayant des épaisseurs variant de $0^m.006$ à $0^m.013$, présentaient une résistance de 3.67 fois plus grande que celle des glaces ordinaires d'épaisseurs sensiblement égales;

3° Les glaces brutes trempées avaient une résistance environ 5.33 fois plus grande que celle des glaces brutes ordinaires.

— Sur la cholestène (cholestérilène). Note de M. W.-E. Walitzky, présentée par M. Wurtz.

— Sur la préparation de l'aldéhyde crotonique. Note de M. Newbury, présentée par M. Wurtz.

— Sur le *mus Pilorides*, ou rat musqué des Antilles, considéré comme le type d'un sous-

genre nouveau, dans le genre *Hesperomys*. Note de M. E.-L. Trouessart, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Formation du blastoderme chez les aranéides. Note de M. A. Sabatier, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Résection de deux mètres d'intestin grêle, suivie de guérison. Note de M. E. Kœberlé, présentée par M. Larrey. — « La résection de l'intestin est une opération de date assez récente, qui n'a guère été pratiquée, jusqu'à présent, que pour des cas de cancer ou de gangrène de l'intestin, dans une étendue relativement restreinte.

J'ai fait une opération de ce genre dans les conditions suivantes :

Mlle K..., âgée de vingt deux ans, sujette, depuis deux à trois ans, à des crises de coliques, a été prise, au mois d'octobre 1880, d'accidents d'étranglement interne, à deux reprises différentes. Ces accidents se calmèrent, mais il y eut ensuite des coliques continues, d'une extrême violence. Le 27 novembre, je fis la gastrotomie sur la ligne blanche. L'intestin grêle, très-distendu, était rétréci en quatre points. Je fis la résection de cet intestin sur une longueur de 2m.05, après avoir lié les vaisseaux du mésentère. Les deux bouts de l'intestin furent fixés dans la plaie, où l'on maintint également les ligatures du mésentère. Le troisième jour après l'opération, je pratiquai l'entérotomie, pour faire communiquer entre eux les deux orifices de l'intestin. Les selles ne tardèrent pas à se rétablir d'une manière normale, et, six semaines après l'opération, la plaie était cicatrisée. L'opération a duré trois heures, sous l'influence de l'anesthésie chloroformique, sans recourir aux procédés antiseptiques de Lister. Les suites ont été des plus simples, sans aucun trouble digestif appréciable. L'opérée est devenue très-bien portante et ne ressent plus aucun malaise.

Conclusions. — La résection de l'intestin grêle peut être faite dans une étendue considérable, sans troubler les fonctions digestives d'une manière appréciable.

Pratiquée dans des conditions convenables, la résection de l'intestin peut être considérée comme une opération parfaitement admissible. »

M. Larrey ajoute que M. Kœberlé s'occupe de publier un travail assez étendu sur ce sujet, comprenant tous les détails de l'observation.

— Les vignes sauvages de Californie. Note de M. F. de Savignon, présentée par M. Hervé-Mangon. — « Toutes les variétés de vignes sauvages originaires de Californie ont été, jusqu'à ce jour, comprises sous la dénomination commune de *Vitis Californica*. La variété typique est la seule qui ait été déterminée (Bentham). Il en existe cependant quatre autres, présentant entre elles et la *Vitis Californica* des dissemblances qui en font des variétés distinctes. Mélangées parfois, elles ont pourtant conservé des caractères bien tranchés, qui ne permettent pas de les confondre. Nous les avons examinées sur place, dans le comté de Lake, à la fin de mai 1880 (année tardive). Nos observations, résumées plus bas, se rapportent aux pieds marqués comme types de chaque variété.

Les caractères suivants sont fixes et communs aux cinq variétés : végétation d'une grande vigueur (les plantes montent dans des arbres de 10 à 20 mètres de hauteur et les garnissent complétement); fructification très-abondante (255 litres par pied); vin très-coloré, riche en tannin et en tartre. Cinq nervures aux feuilles, l'une médiane, les autres latérales et opposées. »

— Sur le *Theligonum cynocrambe*, L. Note de M. J. Guillaud, présentée par M. Naudin.

— M. Ch. Tardy adresse, par l'entremise de M. Daubrée, une Note intitulée : *Direction générale des montagnes sur la Terre et probabilité sur leur origine.*

— A quatre heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 31 janvier. — Sur la longue durée de la vie des germes charbonneux et sur leur conservation dans les terres cultivées. Note de M. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux.

La même lecture ayant été faite à l'Académie de médecine et une discussion ayant suivi, nous renvoyons ce Mémoire à la séance de l'autre Académie (Voir plus loin p. 283).

— Observations sur les oiseaux de la région antarctique; par M. ALPH. MILNE-EDWARDS.

— Sur un mode de représentation des fonctions. Extrait d'une lettre de M. E. GYLDÉN, à M. Hermite.

— Sur une chute de grésil, à Genève, le 19 janvier. Lettre de M. D. COLLADON à M. TH. du MONCEL.

« Genève, 22 janvier 1881.

Je viens d'être témoin d'un fait qui me semble mériter d'être connu des météorologistes et qui, je crois, n'a pas été décrit.

Mercredi, 19 courant, nous avons eu à Genève de très-fortes bourrasques, alternant avec des moments de calme, et accompagnées par intervalles de chutes de grésil ou de neige. Entre 11 heures et $11^h.30^m$ du matin, le temps est devenu si sombre, qu'on a dû allumer le gaz dans un grand nombre de maisons.

On a vu trois ou quatre éclairs, et, presque en même temps, il est tombé une averse de grésil, dont les grains avaient pour diamètre depuis une fraction de millimètre jusqu'à $0^m.005$ et $0^m.006$; ils étaient remarquablement compactes et bien sphériques.

Leur température, que je n'ai pu mesurer, devait être notablement au-dessous de 0 degré, car le thermomètre suspendu aux montants de ma fenêtre marquait $+ 0°.5$, et cependant les grains de petit diamètre ne commençaient à fondre qu'après plusieurs secondes.

La tablette de ma fenêtre était recouverte d'une nappe de ces grains de grésil, sans aucun mélange d'autres flocons. Ces grains avaient des soubresauts électriques fort singuliers, rappelant un peu la danse des pantins, ou les mouvements saccadés des petits fragments de moelle de sureau quand on approche d'eux un bâton de verre ou de résine préalablement électrisé. Des grains de grésil, d'abord immobiles pendant deux ou trois secondes, étaient subitement lancés à quelques centimètres de distance et paraissaient bondir en sursaut par une forte répulsion presque normale à la surface de la tablette; puis ils se précipitaient sur quelque point voisin, recouvert de grésil.

Il était bien évident que ces mouvements n'étaient pas causés par le vent et qu'ils étaient dus à des répulsions et à des attractions électriques.

Le même fait a été remarqué à la même heure dans d'autres localités.

Au bout de dix à douze minutes environ, la chute des grains de grésil ayant cessé, elle fut remplacée par des flocons de neige qui ne présentaient aucun mouvement électrique. »

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant, pour la section de botanique, en remplacement de feu M. Godron.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 40,

M. Clos obtient..............	30	suffrages.
M. Sirodot..................	8	—
M. Grand'Eury.............	2	—

M. CLOS, ayant réuni la majorité des suffrages, est déclaré élu correspondant.

— Sur l'appareil circulatoire des crustacés édriophthalmes. Note de M. YVES DELAGE, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Action du sulfocarbonate de potassium sur les vignes phylloxérées; par M. MOUILLEFERT. — L'auteur passe en revue toutes les vignes qui ont subi le traitement au sulfocarbonate de potasse et sa conclusion est favorable à l'emploi de ce sel. Nous renvoyons, pour la manière d'en faire usage, au dernier Mémoire de M. Marès, publié plus haut dans la séance du 17 janvier.

— M. BERTRAND analyse, parmi les pièces de la correspondance, la nouvelle livraison du *Bulletin des sciences mathématiques*, du prince Boncompagni.

On sait que c'était M. Chasles qui faisait cette analyse avec un grand bonheur. M. Bertrand promet de continuer l'illustre défunt.

— M. Dumas signale à son tour une brochure de M. H. Cernuschi, intitulée : *Le bimétallisme à 15 et demi.*

— Sur la figure des planètes. Note de M. Hennessy.

— Sur la série de Fourier. Note de M. Camille Jordan.

— Sur une extension de la règle des signes de Descartes. Note de M. Laguerre, présentée par M. Hermite.

— Sur un système cyclique particulier. Note de M. Ribaucour.

— Sur la quadrature dont dépend la solution d'une classe étendue d'équations différentielles linéaires à coefficients rationnels. Note de M. Goran Dillner, présentée par M. Hermite.

— Sur la distinction des intégrales des équations différentielles linéaires en sous-groupes. Note de M. Casorati.

— Sur l'invariant du dix-huitième ordre des formes binaires du cinquième degré. Note de M. C. Le Paige. (Extrait d'une lettre à M. Hermite.)

— Action de l'acide chlorhydrique sur les chlorures métalliques. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray. — « Dans sa précédente communication (1), M. Ditte a étudié les chlorures dont l'acide chlorhydrique augmente la solubilité. Dans celle-ci, comme il l'avait annoncé, il étudie les chlorures moins solubles dans les liqueurs acides que dans l'eau.

Deux groupes forment cette catégorie. L'un d'eux contient des sels très-solubles dans l'eau et qui s'en déposent à l'état d'hydrates cristallisés. L'acide chlorhydrique a pour effet de diminuer notablement le poids de chlorure dissous, tout en le laissant considérable, et, dans les liqueurs acides, on obtient encore des sels hydratés, mais beaucoup moins riches encore que les cristaux qui se forment dans ce liquide. Le second groupe renferme des chlorures qui, dans l'eau ou l'acide chlorhydrique, cristallisent anhydres, mais dont la solubilité dans l'acide concentré est réduite presque à zéro. »

Citons une des expériences de M. Ditte, sur un sel très-commun, *le chlorure de calcium.* « La solubilité de ce chlorure, dit M. Ditte, est d'autant moindre, dans une liqueur acide, que cette dernière est plus concentrée ; elle décroît régulièrement, et, tandis que 100 grammes, à 15 degrés, dissolvent environ 70 grammes de chlorure de calcium anhydre, 100 grammes d'une liqueur renfermant 50 grammes d'acide pour 100 grammes d'eau n'en retiennent plus que 27 grammes à cette même température. Aussi, quand dans une solution saturée de chlorure de calcium on dirige un courant d'acide chlorhydrique, en refroidissant le vase pour empêcher la température de s'élever, une partie du chlorure se dépose sous la forme de petits cristaux. Ceux-ci sont très avides d'eau ; on peut cependant les dessécher sur de la porcelaine, dans une atmosphère d'acide chlorhydrique ou d'air sec, et leur analyse conduit à leur attribuer la formule $CaCl, 2HO$.

On obtient ce même hydrate en introduisant des fragments de chlorure fondu dans une dissolution saturée d'acide chlorhydrique, que l'on maintient dans l'eau froide, en l'agitant fréquemment, pour prévenir toute élévation de température notable ; le chlorure se dissout peu à peu, sature la liqueur, et celle-ci dépose de beaux cristaux transparents en se refroidissant. Si l'on abandonne dans cette dissolution saturée de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique des fragments de chlorure fondu, ceux-ci disparaissent peu à peu et se transforment totalement en cristaux de l'hydrate $CaCl, 2HO$.

On peut les préparer encore en faisant arriver un courant d'acide chlorhydrique sur des cristaux de $CaCl, 6HO$; ceux-ci se liquéfient d'abord, puis il se dépose ensuite des paillettes brillantes présentant la composition $CaCl, 2HO$.

— Détermination des couleurs qui correspondent aux sensations fondamentales, à l'aide des disques rotatifs. Note de M. A. Rosenstiehl. — « Ainsi que Maxwell (2) l'a montré,

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février, p. 188.

(2) Maxwell, *Transactions of the royal Society of Edinburgh*, t. XXI, p. 275-298.

les disques rotatifs permettent de déterminer les lois de la vision des couleurs avec une grande précision. Je vais fournir de ce fait de nouvelles preuves en faisant voir comment, avec leur aide, on peut trouver exactement la position qu'occupent dans le cercle chromatique les trois couleurs qui, d'après la théorie d'Young, correspondent aux sensations fondamentales.

J'ai pris comme point de départ un cercle chromatique exécuté sur des feuilles de papier avec des matières colorantes couvrantes. Cet ensemble forme une suite continue de soixante-douze couleurs, dans laquelle le rouge, le jaune, le bleu sont à égale distance l'un de l'autre et les intervalles sont remplis par des couleurs aussi équidistantes que possible à la vue, à la même hauteur de ton, et toutes également franches.

Chaque couleur peut être considérée comme résultant du mélange de deux autres (il s'agit du mélange des sensations). Je me suis proposé de mesurer pour chacune d'elles les deux composantes.

Exemple. — Supposons que l'orangé soit un mélange de rouge et de jaune. Je compose un disque de deux cercles concentriques. Le plus petit est formé par deux secteurs, l'un orangé, l'autre bleu. Le plus grand comprend un secteur rouge, un secteur blanc et un vide qui représente l'absence de lumière. Je mets en rotation rapide. Les deux cercles ont un aspect identique si les angles des divers secteurs sont bien choisis. Le secteur bleu éteint le jaune de l'orangé et forme du blanc ; le rouge seul reste : la mesure des deux sensations résultantes est donnée par l'angle du secteur rouge et celui du secteur blanc. J'ai trouvé :

140 degrés d'orangé + 220 degrés bleu = 218 degrés rouge + 56 degrés blanc.

Toutes les couleurs du cercle ont été ainsi étudiées par rapport à deux couples de couleurs complémentaires : le jaune et le bleu, le rouge et le quatrième vert (les trois premières parce qu'elles sont les couleurs primaires des artistes ; la dernière sert de couleur auxiliaire),

Le cercle chromatique s'est ainsi trouvé divisé en quatre sections :

Le rouge a été mesuré	du bleu au rouge en éteignant le bleu par le jaune. du rouge au jaune en éteignant le jaune par le bleu.
Le jaune a été mesuré	du rouge au jaune en éteignant le rouge par le quatrième vert. du jaune au quatrième vert en éteignant le vert par du rouge.
Le quatrième vert a été mesuré	du jaune au quatrième vert en éteignant le jaune par le bleu. du quatrième vert au bleu en éteignant le bleu par le jaune.
Le bleu a été mesuré	du quatrième vert au bleu en éteignant le vert par le rouge. du bleu au rouge en éteignant le rouge par le quatrième vert.

Les résultats obtenus (1) sont les suivants :

1° La ligne qui représente la proportion des sensations extrêmes dans les couleurs intermédiaires est une droite. Les couleurs intermédiaires sont donc, à la vue, rigoureusement équidistantes.

2° La ligne qui représente la sensation du jaune atteint son point culminant sur l'ordonnée qui correspond au jaune.

---

(1) *Journal de physique*, t. VII, p. 16.

3° Ce cas, que je pensais devoir être général pour les quatre lignes, forme au contraire l'exception ; pour les autres couleurs, les choses se passent d'une manière différente. La sensation du rouge va croissant en ligne droite, depuis le bleu jusqu'au rouge, et elle continue à monter au-delà sans déviation jusqu'à l'orangé, où elle atteint son point culminant, pour s'abaisser ensuite jusqu'au jaune, où elle est nulle.

De même la sensation du vert atteint son maximum dans le troisième jaune vert, celle du bleu dans le troisième bleu,

La signification de ces faits remarquables ne ressort bien que si l'on envisage l'expérience même qui a révélé l'existence des trois maxima. Le fait est le suivant :

Un seul et même bleu, dont on mélange la sensation avec celle de l'orangé d'un côté et celle du deuxième-troisième jaune vert de l'autre, produit avec le premier une sensation de rouge supérieure à celle produite par la vue du rouge du cercle, et avec le second la sensation du vert à un degré plus élevé que ne le fait la vue de ce vert lui-même.

Ce bleu, toutefois, ne représente pas encore la sensation de cette couleur dans sa plus grande intensité, puisqu'on obtient mieux en mélangeant les sensations du quatrième vert et du troisième bleu. L'orangé, le deuxième ou troisième jaune vert, le troisième bleu sont donc trois points du cercle chromatique qui ont pour notre œil des propriétés particulières, puisqu'elles permettent de reproduire par le mélange de leurs sensations le rouge, le vert et le bleu les plus intenses.

Ces trois couleurs possèdent les propriétés des sensations fondamentales d'Young. Mais peut-on réellement les considérer comme représentant exactement ces trois points ? La théorie d'Young n'est qu'une hypothèse, et les physiciens ne sont pas fixés sur la position vraie de ces trois sensations. L'incertitude qui règne sur cette question fait dire à Helmholtz (1) :
« Le choix des sensations fondamentales présente tout d'abord quelque chose d'arbitraire.
« On pourrait choisir à volonté trois couleurs dont le mélange produise du blanc.....
« Il n'existe encore, que je sache, aucun moyen de déterminer les couleurs fondamentales
« que l'examen des sujets affectés de dyschromatopsie. »

Je compte démontrer dans une deuxième Note que, au contraire, les couleurs dont il s'agit ici sont placées dans le cercle chromatique entre des limites très-étroites, et que les trois maxima obtenus par l'étude que je viens de résumer sont en réalité les couleurs correspondant aux sensations fondamentales. »

— Sur le dosage de l'acide carbonique dans l'air. Note de MM. A. Muntz et E. Aubin. — « Les travaux classiques de MM. Dumas et Boussingault et de Regnault ont fixé les proportions d'oxygène et d'azote contenues dans l'air. Dans l'état actuel de la science, il est impossible de dépasser la précision atteinte par ces savants illustres. On ne peut pas en dire autant de l'acide carbonique, quelque nombreux que soient les travaux relatifs à la présence de ce gaz dans l'atmosphère. Il reste, en effet, à déterminer quelle est l'influence de la direction des vents, celle des pluies, celle de la hauteur au-dessus du sol, etc.

En ne nous occupant que des travaux récemment publiés en France, nous trouvons, dans les déterminations faites par M. Reiset, M. Marié-Davy, M. Truchot, des contradictions qui montrent que cette partie de nos connaissances sur la physique du globe a besoin d'être soumise à des études nouvelles.

Deux points surtout restent à déterminer :

1° En un endroit donné, se produit-il des variations considérables, ou seulement des variations insignifiantes ?

2° L'acide carbonique est-il uniformément répandu dans les diverses couches de l'atmosphère, ou se concentre-t-il dans les parties basses ?

Nous avons entrepris une série d'expériences ayant pour but de déterminer, avec une précision et une certitude plus grandes, les proportions d'acide carbonique que renferme l'atmosphère, et les variations dont ces proportions sont susceptibles. Nous donnons au-

---

(1) Helmholtz, *Optique physiologique*, p. 384.

jourd'hui la méthode d'analyse dont nous nous servons dans ces recherches; le degré de confiance accordé à des déterminations numériques dépendra de la valeur des procédés opératoires employés. »

Suit la description des procédés de dosage et les dispositions données aux appareils pour prendre des prises d'air dans les localités où les dosages sont impraticables.

Bon courage à ces intrépides et laborieux chimistes.

— Observations sur une Note de M. L. Eisenberg, ayant pour titre : « Sur la séparation de la triméthylamine d'avec les corps qui l'accompagnent dans le chlorhydrate de triméthylamine du commerce. » Note de MM. E. Duvillier et A. Buisine.

— Sur un procédé de destruction totale des matières organiques, pour la recherche des substances minérales toxiques. Note de M. A.-G. Pouchet, présentée par M. Vulpian. — Nous publions plus loin cette Note *in-extenso*.

— Sur l'envahissement du tissu pulmonaire par un champignon, dans la péripneumonie. Note de M. Poincaré.

— M. Daubrée présente, au nom de M. Domeyko, la troisième édition du *Traité de minéralogie*, dont la première édition a paru en 1854 et la deuxième en 1860. — Cet ouvrage est écrit en langue espagnole et publié à Santiago.

Séance du 7 février. — Sur les photographies des nébuleuses; par M. J. Janssen.

— Sur la formation thermique des carbures pyrogénés. Note de M. Berthelot.

— Quelques remarques sur les caractères des gaz et vapeurs organiques chlorés; par M. Berthelot. — « On sait que la présence des composés chlorés volatils, tels que le chloroforme, dissous dans le sang ou dans les liquides organiques, peut être constatée en faisant passer leur vapeur, mélangée d'air et de vapeur d'eau, à travers un tube de porcelaine rougi au feu : le chlore devient en partie libre et se change en partie en acide chlorhydrique. Les gaz, dirigés ensuite dans une solution d'azotate d'argent, fournissent un précipité blanc caractéristique.

L'action de l'étincelle électrique et celle de la combustion décomposent également les gaz organiques chlorés et les rendent susceptibles de précipiter l'azotate d'argent. Toutefois, j'ai eu occasion d'observer diverses causes d'erreur dans ce genre de recherches, dues à la présence de l'acide cyanhydrique et à celle de l'acétylène, et qu'il paraît utile de signaler.

La présence de l'acide cyanhydrique entrave, en effet, la recherche du chlore et de l'acide chlorhydrique, parce que le cyanure d'argent ressemble beaucoup au chlorure d'argent et qu'il se forme pareillement aux dépens de l'azotate d'argent, même dans une liqueur fortement acidulée par l'acide azotique.

L'acétylène précipite aussi l'azotate d'argent neutre, et même légèrement acide, en formant de l'acétylure d'argent.

Or ces causes d'erreur ne sont pas purement théoriques : elles sont particulièrement à craindre dans les cas où l'on opérerait la décomposition par le feu, en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante pour brûler complétement les vapeurs hydrocarbonées. Il suffit que les gaz hydrocarbonés renferment un peu d'ammoniaque, composé qui se produit fréquemment dans la décomposition des substances animales, pour que l'acide cyanhydrique prenne naissance à la température rouge. Sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, l'azote libre lui-même, en présence des gaz hydrocarbonés, se change en acide cyanhydrique.

Quant à l'acétylène, il se produit, soit dans l'action de la chaleur rouge sur les vapeurs hydrocarbonées, soit dans leur combustion incomplète, soit enfin dans leur décomposition par les étincelles électriques. Il se forme, par exemple, si l'on emploie, pour rassembler le chloroforme supposé, un dissolvant riche en carbone, que l'on décompose ensuite par la chaleur rouge, ou par la combustion directe au contact de l'air. Il est facile de vérifier, dans ces diverses circonstances, et surtout si l'on opère la combustion à la sur-

face d'une solution d'azotate d'argent, que les gaz obtenus peuvent précipiter l'azotate d'argent, même en l'absence totale du chlore.

Il résulte de ces faits que la formation d'un précipité blanc dans l'azotate d'argent neutre ou légèrement acide, traversé par un courant gazeux, n'est pas un caractère suffisant du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

Voici comment ces diverses causes d'erreur peuvent être évitées. L'acétylure d'argent, une fois formé, ne se redissout pas immédiatement dans l'acide azotique étendu ; mais il se dissout dans l'acide concentré et bouillant, et la liqueur, diluée ensuite avec de l'eau pure, demeure limpide. On peut même éviter que l'acétylure d'argent prenne naissance, en acidulant à l'avance et fortement par l'azide azotique la solution d'azotate d'argent, qui doit être traversée par les gaz.

Mais cette précaution ne suffit pas contre l'acide cyanhydrique. Dans ce cas, il convient de dissoudre d'abord les gaz dans l'eau pure, puis de faire bouillir celle-ci quelque temps, afin de chasser l'acide cyanhydrique qu'elle peut avoir dissous. L'acétylène dissous est également éliminé par cette voie, après quelque temps d'ébullition. L'acide chlorhydrique, au contraire, demeure dans la liqueur, parce qu'il forme un hydrate moins volatil que l'eau pure. »

— Examen de matériaux provenant de quelques forts vitrifiés de la France ; conclusions qui en résultent ; par M. Daubrée. — On connaît sous le nom de *forts vitrifiés* des enceintes ou de simples débris de murs, dont les matériaux ont été soudés à l'aide du feu et qui se présentent dans diverses contrées. Ils reposent ordinairement sur des terrains anciens, cristallins ou autres, dépourvus de calcaire. Les matériaux qui ont servi à établir ces murs sont de natures diverses : granite, gneiss, quartzite, phyllade, basalte, etc. On ignore les circonstances dans lesquelles ces antiques et singuliers monuments ont subi une fusion partielle.

Des analyses ont été faites sur des fragments provenant du fort de la Courbe près Argentan (Orne) — et sur celui situé sur les bords de l'Eure, à Sainte-Suzanne (Mayenne), et M. Daubrée, après une étude approfondie pour expliquer la nature vitreuse de ces constructions, termine ainsi : — « On voit que, en dehors de l'intérêt que présentent est forts au point de vue technique et archéologique, ils sont remarquables aussi pour le minéralogiste et le géologue, à raison de l'influence de la chaleur sur la formation de plusieurs espèces minérales : spinelle, humboldtilite et probablement feldspath triclinique. Le fluorure de silicium dégagé du mica paraît avoir agi ici comme dans les expériences de M. Hautefeuille. Ainsi, il y a bien des siècles, les constructeurs de forts vitrifiés, précurseurs inconscients dans une voie féconde, reproduisaient à leur insu des minéraux que l'on n'est parvenu à imiter dans les laboratoires que dans ces derniers temps.

En résumé, le ramollissement et la fusion des matériaux qui constituent les forts vitrifiés, particulièrement ceux de la Creuse et des Côtes-du-Nord, qui sont formés de granite, dénotent chez leurs auteurs une habileté surprenante et la connaissance du maniement du feu, qualité qu'ils ont d'ailleurs manifestée maintes fois dans des opérations métallurgiques extrêmement anciennes. »

— Sur le grand canal de l'Est et sur les machines établies pour en assurer l'alimentation. Note de M. L. Lalanne.

— Étude des actions du Soleil et de la Lune, dans quelques phénomènes terrestres. Mémoire de M. Bouquet de la Grye, présenté par M. Yvon Villarceau.

— L'Académie des sciences naturelles et arts de Barcelone exprime les profonds regrets qu'elle a éprouvés en apprenant la mort de l'illustre M. Chasles.

— M. O. Heer, M. D. Clos, nommés correspondants pour la section de Botanique, adressent leurs remercîments à l'Académie.

— Observation des Perséides à l'Observatoire de Toulouse en 1880. Note de M. B. Baillaud.

— Sur les modes de transformation qui conservent les lignes de courbure. Note de M. G. Darboux.

— Deux Mémoires d'Analyse mathématique de M. Goran Dillner.

— Le problème des restes dans l'ouvrage chinois Swan-king, de Sun-tsze, et dans l'ouvrage Sa-yen-lei-schu, de Yih-hing. Note de M. L. Matthiessen.

— Sur un phénomène particulier de résonnance. Note de M. E. Gripon, présentée par M. Jamin.

— Sur la double réfraction elliptique et les trois systèmes de franges. Note de M. Crouilebois.

— Sur un nouvel appareil destiné à montrer la dissociation des sels ammoniacaux. Note de M. D. Tommasi. — « J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un petit appareil de mon invention et à l'aide duquel on peut montrer à tout un auditoire la dissociation des sels ammoniacaux. Cet appareil, que je nommerai le *dissocioscope*, se compose d'un tube en verre ayant $0^m.20$ à $0^m.25$ de hauteur sur $0^m.03$ à $0^m.04$ de diamètre. Dans l'intérieur du tube se trouve suspendue, à l'aide d'un fil de platine, une bande de papier de tournesol bleu, imbibée préalablement d'une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque (1). La solution de ce sel étant ordinairement un peu acide, on la neutralise par quelques gouttes d'ammoniaque; mais il faut avoir soin de ne pas en ajouter trop, car cela pourrait nuire à la réaction qui doit plus tard se produire. La dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque (pur) dans l'eau (distillée) doit se faire à la température ordinaire et contenir un excès de sel ammoniac. La bande de tournesol, après avoir été retirée de la solution de chlorhydrate d'ammoniaque, est pressée légèrement entre des doubles de papier buvard et introduite (le papier étant encore humide) dans le tube de verre.

Pour faire fonctionner le dissocioscope (2), il suffit de le plonger dans un cylindre de verre rempli d'eau bouillante. Le sel ammoniac se dissocie aussitôt et le papier de tournesol se colore en rouge. En plongeant ensuite le dissocioscope dans l'eau froide, la petite quantité d'ammoniaque dissociée se combine de nouveau à l'acide chlorhydrique et le papier de tournesol redevient violet.

Il est évident que l'on peut répéter cette expérience autant de fois qu'on le désire et obtenir toujours les mêmes résultats. »

— Sur les dérivés de l'acroléine. Note de MM. E. Grimaux et P. Adam; présentée par M. Wurtz.

— Action de l'acide chlorhydrique sur l'aldehyde. Note de M. Hanriot, présentée par M. Wurtz.

— Inoculation de la morve au chien. Note de M. V. Galtier; présenté par M. Cauly. — « Le chien comme le lapin, et plus sûrement que ce dernier, contracte la morve par inoculation; la connaissance de ce fait est déjà ancienne. Voici les résultats de mes expériences personnelles. Parmi les nombreux chiens que j'ai inoculés avec du virus morveux, je n'ai pas encore eu l'occasion de rencontrer un seul sujet réfractaire. Mais, si le chien contracte la morve quand on lui en inocule le virus, les accidents morbides restent ordinairement localisés au point d'inoculation. Peu de temps après l'opération, trois, quatre, cinq, six, sept jours, on voit apparaître de la turgescence dans la région; il se forme, au niveau de chaque piqûre, une petite plaie ulcéreuse, cupuliforme, grenue, jaunâtre dans son ensemble, analogue à la plaie du farcin chronique chez le cheval. Cette plaie sécrète abondamment un pus très-fluide, huileux, jaune grisâtre qui souvent se concrète en croûte au-dessus de l'ulcère, et celui-ci n'en continue pas moins à sécréter au-dessous de la croûte ainsi formée. »

---

(1) En substituant au chlorhydrate d'ammoniaque le sulfate, le nitrate, l'oxalate d'ammoniaque, etc., le même appareil peut servir à la démonstration de la dissociation de ces différents sels.

(2) Le dissocioscope que M. H. Saint-Claire Deville a bien voulu présenter de ma part à l'Académie a été construit par M. Alvergniat, avec toute l'habileté qu'on lui connaît.

— Physiologie des dyspepsies. Note de M. G. Sée, présentée par M. Vulpian. — « Jusqu'ici les dyspepsies avaient ét considérées soit comme une lésion anatomique, soit au contraire comme une maladie essentielle, c'est-à-dire sans définition précise : la vérité ne pouvait être là.

Si l'on se conforme rigoureusement aux lois de la Physiologie, on doit admettre que, la digestion n'étant en réalité qu'un acte chimique, la dyspepsie ne peut elle-même se développer que par suite d'une altération chimique des sucs digestifs de l'estomac, de l'intestin, du pancréas ou du foie. En retirant le suc gastrique de l'estomac à l'aide de la pompe stomacale, j'ai pu m'assurer par des expériences nombreuses et aussi précises que possible que, dans certaines circonstances, ce liquide digestif manque, au moins temporairement, d'acide chlorhydrique, ce qui l'empêche d'agir efficacement.

Dans d'autres cas, c'est la pepsine, c'est-à-dire le ferment gastrique contenu dans les glandes sécrétoires, qui, lors même qu'elle serait en quantité suffisante, perd souvent le pouvoir de convertir les aliments azotés en substances assimilables, ou peptones ; la digestion s'arrête fréquemment, dans cette occurrence, à la simple liquéfaction ou à la transformation en syntonine inabsorbable.

D'autres fois le suc gastrique est altéré par son mélange avec une grande quantité de mucus.

Il se peut aussi que la présence même des peptones formées en excès empêche le suc gastrique d'agir : c'est ce qui arrive après les repas excessifs.

Enfin la dyspepsie provient parfois d'un défaut de protoplasma dans les glandes pepsiques : c'est ce qui a lieu dans l'inanition relative ou absolue, c'est-à-dire dans l'alimentation insuffisante.

Ces diverses altérations du suc gastrique constituent les vraies dyspepsies grstriques. Il ne faut pas les confondre, comme on l'a fait jusqu'à ce jour, avec les troubles simples de la sensibilité ou de la motilité ; ces deux fonctions ne sauraient vicier la sécrétion, et par conséquent provoquer la dyspepsie. Celle-ci n'est jamais, en définitive, qu'une opération chimique défectueuse, et elle résulte, dans certains cas, de troubles vaso-moteurs qui, en modifiant la circulation dans les glandes, empêchent le sang de l'estomac de fournir les éléments suffisants de sécrétion du suc gastrique.

Ces données physiologiques conduisent nécessairement à des indications plus précises pour l'application des méthodes de curation des dyspepsies, pour les prescriptions rigoureuses du régime, et surtout pour la recherche des causes de l'indigestibilité des aliments.

Les expériences que j'ai faites pour nourrir à l'aide des peptones des individus dont la muqueuse stomacale avait subi certaines altérations m'ont donné des résultats favorables.

Un des points au sujet desquels j'ai fait le plus grand nombre d'expériences, dans le but d'appliquer au traitement des maladies de l'estomac les données de la Physiologie, c'est le lavage, l'appropriation de l'organe, et la soustraction des liquides nuisibles à la digestion, à l'aide d'une sonde stomacale et d'une pompe aspirante et foulante. Cette pratique, qui est sans danger, avait été employée primitivement dans les dilatations de l'estomac, pour évacuer les masses alimentaires en excès. J'ai été amené par mes recherches à appliquer ces opérations, d'ailleurs inoffensives, au traitement des dyspepsies graves, ainsi que des vomissements chroniques, et cela dans le but non seulement d'expulser le suc gastrique vicié, mais encore de dégager la muqueuse, en la débarrassant du mucus en excès, et de restituer à l'estomac sa fonction sécrétoire ou digestive. »

— Sur l'histologie des pédicellaires et des muscles de l'oursin. Note de MM. P. Geddes et F.-E. Beddard, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Recherches sur le développement des sporanges stériles dans l'*Isoetes lacustris*. Note de M. E. Mer, présentée par M. P. Duchartre.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Sur la longue durée de la vie des germes charbonneux et sur leur conservation dans les terres cultivées.

Par M. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux (1).

Séance du 1er février. — M. Pasteur. — « La Société centrale de médecine vétérinaire de Paris a nommé, au mois de mai dernier, une Commission et alloué les fonds nécessaires pour contrôler les faits nouveaux qui se sont produits récemment dans la science au sujet de l'étiologie du charbon, notamment les résultats qui concernent la présence des germes de cette maladie à la surface et dans la profondeur des terres où ont été enfouis des animaux morts charbonneux. La Société m'a fait l'honneur de me nommer membre de cette Commission qui, outre moi-même, est composée de notre confrère M. Bouley, de M. Camille Leblanc, membre de l'Académie de médecine, de M. Trasbot, professeur à l'École d'Alfort, et de M. Cagny, vétérinaire distingué à Senlis.

Je crois devoir faire connaître à l'Académie quelques-uns des résultats obtenus par la Commission.

A quelques kilomètres de Senlis se trouve la ferme de Rozières, qui, chaque année, fait des pertes cruelles par la fièvre charbonneuse. C'est cette ferme que la Commission, guidée par les judicieuses indications de M. Cagny, a pris pour champ de ses expériences. Dans le jardin de la ferme, jardin clos de murs, se trouvent deux emplacements en quelque sorte préparés pour les études que la Commission voulait entreprendre. L'un de ces emplacements sert aux enfouissements depuis trois ans; l'autre a servi il y a douze ans et dans les années précédentes au même office, mais n'est plus utilisé depuis cette époque. La Commission m'a chargé tout d'abord de rechercher si, à la surface de ces fosses, la terre renfermait des germes charbonneux. A cet effet, M. Leblanc me remit, au mois de septembre dernier, deux petites boîtes renfermant chacune environ 5 grammes de terre prélevés par lui-même à la surface de chacune de ces fosses. Après un lessivage et un traitement convenable de ces terres, nous avons inoculé leurs parties les plus ténues à des cochons d'Inde, qui sont morts rapidement et entièrement charbonneux.

La Commission procéda alors à l'expérience suivante, dont la surveillance fut confiée à deux de ses membres, MM. Leblanc et Cagny. Le 8 octobre, sur la fosse d'il y a douze ans, on a installé sept moutons *neufs*, c'est-à-dire qui n'avaient jamais eu le charbon. On les y a laissés pendant quelques heures dans l'après-midi, puis on les a rentrés à la bergerie, tout à côté du restant du troupeau. Tous les jours, quand il faisait beau, on conduisait les sept moutons sur cette fosse, et, après quelques heures, on les ramenait à la bergerie. Il n'y avait pas d'herbe à la surface de la fosse et l'on ne donnait à manger aux moutons que dans la bergerie même.

Le 24 novembre 1880, MM. Leblanc, Cagny et moi, nous nous sommes rendus à la ferme de Rozières pour constater les résultats obtenus. Des sept moutons, un était mort le 24 octobre, un deuxième, le 8 novembre; tous deux charbonneux; les autres se portaient bien. Quant aux moutons témoins, c'est-à-dire tous ceux du restant du troupeau, aucun n'était mort dans le même intervalle de temps.

Voilà donc un nouveau contrôle précieux des faits que nous avons annoncés à l'Académie au mois de juillet dernier et plus récemment encore, avec cette double particularité très-intéressante qu'il s'agit ici d'un séjour momentané à la surface d'une fosse où,

(1) Voir, sur la même question, les derniers Mémoires de M. Pasteur dans le *Moniteur scientifique*, septembre, p. 993, et décembre 1880, p. 1288.

depuis douze ans, on n'a pas enfoui d'animaux charbonneux, et que les moutons mis en expérience, qui ont eu deux morts sur sept, dans l'intervalle de six semaines, n'ont pas pris de repas sur la terre de la fosse, d'où il résulte que le germe de la maladie n'a pu pénétrer dans leur corps que par suite de l'habitude bien connue qu'ont les moutons de flairer sans cesse la terre sur laquelle ils sont parqués.

Il n'est pas inutile d'ajouter que les emplacements meurtriers dont je viens de parler servent à la culture potagère de la ferme. Nous avons demandé au fermier si le charbon ne s'était jamais déclaré sur les habitants de cette ferme. Le fermier nous répondit : « Cela « n'a pas été constaté. Moi seul, et vous en voyez la cicatrice, nous dit-il en montrant « son visage, moi seul ai eu une pustule maligne qui a guéri. » Il est présumable que, si les légumes consommés dans la ferme n'étaient pas cuits, les choses se seraient passées différemment, et que la ferme aurait peut-être compté des victimes par la terrible maladie.

Combien d'enseignements d'une haute gravité dans les faits qui précèdent !

On croyait que la végétation et les cultures, par des phénomènes naturels de combustion et d'assimilation, détruisaient toutes les matières organiques des vidanges et des engrais. Un principe nouveau nous est révélé : combustion et assimilation végétales n'atteignent pas les germes de certains organismes microscopiques. Je ne crois pas que l'étiologie des maladies transmissibles se soit jamais enrichie d'un principe plus fécond, touchant l'hygiène et la prophylaxie de ces terribles fléaux. Qui pourrait assigner les cheminements divers et multiples sans doute des germes depuis le moment de leur formation jusqu'à celui où ils frappent leurs victimes, lorsque ces germes sont des agents de contagion et de mort?

Les habitants de la ferme de Rozières foulent aux pieds des germes charbonneux, et ces germes n'ont atteint personne. Mais changez à peine, comme nous venons de le faire, les conditions de la vie des animaux dans la ferme et vous entraînez la mort rapide de certains d'entre eux, dont les chairs, par tel ou tel mode de transport du parasite charbonneux, piqûres directes ou piqûres indirectes par des mouches, iront porter le mal chez de nouveaux animaux et chez l'homme : témoin l'exemple cité du fermier lui-même.

La réponse que je fais ainsi aux observations de M. Colin ne m'est, pour ainsi dire, pas personnelle; elle émane d'une Société importante qui a eu l'heureuse inspiration de vouloir contrôler les faits qui ont été récemment signalés sur la conservation des bactéridies charbonneuses dans le sol. Je ne pense pas que l'Académie veuille mettre en doute les résultats de ces expériences, que plusieurs de ses membres ont d'ailleurs contrôlés. Dans le Jura, nos expériences ont eu pour témoins des villages entiers.

M. Colin, cependant, est venu lire, dans la séance précédente, le récit de 98 expériences, toutes négatives, qui tendaient à détruire complétement ce que nous avons établi à ce sujet. Déjà, l'an dernier, il nous avait fait connaître en un grand nombre de pages de semblables expériences, négatives elles aussi. J'avais alors fait remarquer que l'*A B C* en quelque sorte de la méthode expérimentale, c'était que des faits négatifs, quelque nombreux qu'ils soient, ne peuvent jamais infirmer un seul fait positif. Et cependant M. Colin renouvelle la série de ses expériences négatives !

Certes, si je prends une motte de terre et que j'en fasse sortir le charbon, c'est qu'il y est, et si, plaçant cette même motte entre les mains de M. Colin, il ne l'y trouve pas, c'est évidemment qu'il se trompe. Un chemin conduit à la vérité, mille mènent à l'erreur. C'est toujours un de ces derniers que choisit M. Colin.

Voici, sous une forme travestie, mais pleine de vérité au fond, la manière de raisonner de M. Colin. Quelqu'un vient dire ici : « Il fait jour en ce moment. » Aussitôt M. Colin de prendre la parole et de dire : « Prenez garde. J'ai fait à ce sujet de nombreuses observations. Je viens de me transporter dans 98 cabinets bien clos. Je n'ai vu clair dans aucun. Vous voyez donc bien qu'il ne fait pas jour en ce moment. »

Je ne veux pas entrer dans le détail et la critique des expériences présentées par M. Colin.

M. Colin. — Il serait cependant important de montrer comment je me suis trompé.

M. Pasteur. — Je sers la science, et non un homme individuellement. D'ailleurs, si M. Colin n'est pas satisfait des expériences impersonnelles que je viens d'apporter, je propose à l'Académie de désigner l'un quelconque de ses membres qui, avec M. Colin et moi, se rendrait à la ferme de Rozières. M. Colin, en notre présence, prendra de la terre sur les fosses dont le fermier lui indiquera l'emplacement, et nous rapporterons cette terre dans l'un de nos laboratoires, au choix de M. Colin. Je lui indiquerai les opérations nécessaires, il inoculera lui-même 10, 20, 30 cobayes, s'il le désire, et, mardi prochain, l'Académie jugera les résultats. Je ne toucherai jamais à la terre. M. Colin seul fera les expériences, sur mes indications.

Nous ne ferons que renouveler ce qui a déjà eu lieu à propos du charbon des poules, à la séance du 23 juillet 1878, alors que M. Colin a dû signer le procès-verbal d'expériences entreprises devant une Commission nommée par l'Académie, expériences qui contredisaient complétement les assertions émises par lui contre moi. Mais je crains fort que ce que M. Colin redoute, ce soit ladite signature devant la nouvelle Commission.

M. Colin. — Je dirai d'abord que la Commission nouvelle dont parle M. Pasteur ne me paraît pas avoir été trop bien inspirée en allant se jeter, pour faire ses expériences de contagion, précisément dans une ferme infectée de charbon. L'association médicale d'Eure-et-Loir, il y a plus de trente ans, s'est souvent éloignée des foyers connus de la Beauce pour faire les siennes. En effet, si, dans une ferme où règne constamment le charbon, deux moutons meurent sur sept qui ont parqué sur des fosses renfermant des cadavres charbonneux, où est la preuve certaine qu'ils meurent plutôt par les bactéridies de la fosse que par les influences auxquelles sont soumis les autres animaux de la ferme, influences indéterminées qui paraissent en tuer un assez grand nombre? Au lieu de choisir un foyer charbonneux où les causes de la maladie peuvent être multiples, on eût mieux fait, à mon sens, d'expérimenter dans une localité indemne. Il n'aurait pas été bien difficile de transporter dans celle-ci un tombereau de terre contaminée ou supposée telle, et de faire parquer sur cette terre un certain nombre de moutons provenant de pays où le charbon ne sévit pas d'habitude. Deux moutons sont morts, après avoir parqué de temps en temps sur des fosses. Soit, mais n'en est-il pas mort en même temps, avant ou après, qui n'avaient point parqué sur ces mêmes fosses supposées pleines de bactéridies?

M. Pasteur. — Non. Il n'en est pas mort. J'ai dit expressément que pas un des moutons du restant du troupeau, servant de témoins, n'était mort.

M. Colin. — Le fait que vous venez de citer n'est pas plus démonstratif pour moi que celui de votre ministre de Saxe, communiqué à l'Académie au mois de novembre dernier et datant de quinze ans. Il y était question de quarante ou cinquante moutons mourant en un jour, et en somme de la perte de quatre cents bêtes sur neuf cents dans l'espace de moins d'une année. Chose singulière : aucun vétérinaire, chez le baron de Seebach, n'a constaté la nature de la maladie. « On attribuait les pertes, dit la Note, à une cause quelconque. » Et ces pertes continuèrent tout l'hiver et au printemps, quoiqu'on eût enlevé la terre à bactéridies qui avait été momentanément apportée dans l'étable en guise de litière, terre qui fut remplacée par une couche de fumier d'un pied d'épaisseur. Il y a plus, la mortalité qui, dans les mauvaises années, s'élevait de 15 à 20 pour 100, se maintint à 7 pour 100 pendant les quatre ans qui suivirent l'emploi des mesures propres à la supprimer, savoir : l'enfouissement des cadavres dans un endroit entouré de profonds fossés qui le rendaient inaccessible aux troupeaux. De quoi périssaient donc ces 7 pour 100 ou ces 70 pour 1000 qui ne paissaient plus sur des terres chargées de bactéridies?

Un autre fait de la même Note laisse encore dans mon esprit bien des doutes ; c'est celui de la vache qui meurt et de la chèvre qui arrive à toute extrémité après avoir mangé la *veille* du trèfle pris sur une fosse où deux ans auparavant avait été enfouie une bête charbonneuse.

M. Pasteur. — La mort en une nuit! C'est faux. M. de Seebach ne dit pas qu'il y a eu mort vingt-quatre heures après le repas contaminé.

M. Colin. — Sur un grand animal, le charbon, même par l'inoculation, ne se développe et ne tue pas en une nuit ou du jour au lendemain. Il en met trois, quatre, et souvent plus à évoluer. D'ailleurs, ici encore, comme pour les moutons, c'est l'ambassadeur qui établit le diagnostic. Aucun vétérinaire n'est appelé à voir les malades ni à faire les autopsies, et l'on ne sait de quoi ces moutons sont morts.

M. Pasteur. — C'est une erreur. M. de Seebach affirme qu'ils sont morts du sang de rate.

M. Colin. — N'ont-ils pas pu s'asphyxier, comme cela arrive souvent? Ne sait-on pas que les animaux qui ont mangé trop de trèfle, par exemple, ne tardent pas à succomber à de la météorisation? Ces faits n'ont pas de valeur scientifique; on peut les conter dans un almanach, mais non devant une Académie. Vous appelez ces faits-là des faits positifs, soit. Pour moi, je ne vois pas ce qu'ils signifient ou ce qu'ils prouvent.

M. Pasteur ajoute que je puis aller dans cette ferme de la Brie, inoculer des cobayes avec telles petites quantités de terre que je prendrai sur les fosses, et que toujours les cobayes mourront charbonneux. Mais j'ai fait aussi des expériences d'inoculation, même avec des doses bien autrement fortes que les 5 grammes de terre employés par M. Pasteur, et mes animaux ne sont pas morts du charbon.

M. Pasteur. — C'est encore là une preuve que vous n'avez pas su trouver le charbon là où il était. Encore une fois, il y a mille chemins pour conduire à l'erreur, et ce sont ceux-là que vous suivez toujours.

M. le Président. — La Commission qui vient d'être nommée examinera les divers points soulevés par cette discussion. »

Séance du 8 février. — M. Colin. — Je suis encore obligé, sur l'invitation expresse de M. Pasteur, de prendre la parole à l'occasion du procès-verbal. M. Pasteur, à la date du 3 courant, m'a écrit les lignes suivantes :

« A la séance de mardi de nier, parlant de la Note de M. le baron de Seebach, vous avez dit qu'il affirmait qu'une vache ou une chèvre *était morte charbonneuse le lendemain du jour où elle avait mangé de l'herbe contaminée.*

J'ai trop de confiance en votre loyauté pour que vous ne vous empressiez pas, mardi prochain, à l'occasion du procès-verbal, de déclarer que vous vous êtes trompé. »

Je m'empresse d'accéder au désir de notre savant collègue pour prouver que mon affirmation, basée sur le souvenir précis de sa lecture, est très-exacte et que l'erreur, car erreur il y a, est tout entière de son côté. Il pourra s'en convaincre en se relisant.

La Note du ministre de Saxe dit ceci, page 1140 du *Bulletin* de 1880, dernières lignes et suivantes :

« Le champ (celui où l'on avait enfoui un mouton) fut ensemencé cette année avec du blé et l'année suivante avec du trèfle. A la place en question, le trèfle vint avec profusion et à une hauteur extraordinaire. Un jour, je m'aperçus que ce trèfle avait disparu, et je ne doutai pas qu'il n'eût été volé. »

M. Pasteur. — Oui. *Un jour, je m'aperçus*... Ce qui ne veut pas dire que le vol a eu lieu la veille de la mort de la chèvre. C'est d'une évidence palpable.

M. Colin. — « Le *lendemain matin*, une femme vint en pleurant à la ferme me dire que sa *chèvre était crevée* et que sa *vache était malade*.

Cette circonstance m'ouvrit les yeux, et je me rendis aussitôt dans son étable, où *je constatai* que la vache avait la maladie de *la rate* la plus prononcée. Le *cadavre* de la chèvre me fut apporté et *je constatai* également la *même maladie*. »

Voilà le fait que j'ai rappelé et que M. Pasteur qualifie de « faux » dans le *Compte-rendu* de la dernière séance.

M. Pasteur. — Ce n'est pas le fait qui est faux. Ce qui est faux, c'est ce que vous prêtez au baron de Seebach, lequel n'a pas dit que le charbon s'était déclaré en vingt-quatre heures.

M. Colin. — Je l'ai rappelé en disant qu'il ne m'inspirait aucune confiance : 1° parce que ce n'est pas avec cette rapidité que le charbon, même dans les cas d'inoculation, se développe et tue les grands animaux; 2° parce que la nature de la maladie et le caractère des lésions n'avaient point été constatés par un vétérinaire. J'aurais pu baser ma défiance sur un troisième motif, à savoir qu'on nous a laissé ignorer le sort de la seconde bête, sur laquelle l'ambassadeur a constaté la maladie de la rate; cette bête, selon toutes probabilités, n'est pas morte, puisqu'on ne nous le dit pas, et, dans ce cas, la guérison exclut l'idée du charbon, du charbon sous la forme du sang de rate, considéré comme à peu près incurable.

Sans doute, on peut croire à la justesse du coup d'œil et au tact d'un diplomate, mais on n'est pas obligé de s'incliner devant son diagnostic, même en matière de médecine vétérinaire. Tous les jours, les praticiens les plus habiles se trouvent embarrassés pour reconnaître le sang de rate; ils peuvent se tromper encore en présence d'une autopsie sommaire.

En somme, je persiste à dire que le fait dont il s'agit est sans valeur au point de vue de l'étiologie du charbon. Les faits scientifiques sont comme des pièces de monnaie. Avant de les mettre en circulation, il faut s'assurer de leur titre.

Je veux prouver maintenant que les nouveaux faits cités par M. Pasteur à l'appui de sa thèse ne sont guère plus démonstratifs que les anciens. Je le puis, en peu de mots :

L'exposé de ces faits, tel que nous le donne M. Pasteur, les entache de suspicion. Deux moutons meurent sur sept qui ont parqué autour d'une fosse où avaient été enfouis, douze ans auparavant, des cadavres charbonneux. Ils meurent sans avoir mangé d'herbe sur cette fosse, car l'herbe, dit-on, n'y poussait pas. Ils meurent, le premier un mois, le second six ou sept semaines à compter du début du parcage. Mais remarquez comment les constatations sont faites. Ce n'est pas le lendemain matin, comme dans l'histoire du baron de Seebach, qu'on vient faire l'autopsie. Les trois commissaires se rendent à la ferme de Rozières le 24 novembre, où l'un des moutons était mort le 8 du même mois et l'autre le 24 octobre. Or, comment ces Messieurs ont-ils pu s'assurer, sur un cadavre de seize jours et sur un cadavre d'un mois, que la mort était due au charbon?

M. Pasteur. — Vous oubliez que vos critiques s'adressent aussi à vos confrères de la Société de médecine vétérinaire M. Leblanc, M. Trasbot, M. Cagny.

M. Colin. — Après ce laps de temps, et même bien avant, toutes les lésions sont méconnaissables, et bactéridies aussi bien que virulence ont disparu. Les cadavres n'ont pu être congelés à cette époque, et rien n'indique qu'on ait pris la précaution de les embaumer. Leur identité même ne pouvait plus être établie.

Voilà ce qu'on appelle des constatations faites avec soin, par une Commission de Société savante, pour vérifier des résultats de la plus haute importance. Vous deviez vous faire prévenir par voie télégraphique, arriver sur les lieux le jour même ou le lendemain, pratiquer une autopsie soignée, recourir à des inoculations sur le lapin ou le cochon d'Inde. Quand on se flatte d'être un expérimentateur rigoureux, il est bon de prêcher d'exemple.

M. Pasteur. — Mais tout cela a été fait, et bien fait.

M. Colin. — En cela, remarquez-le bien, il n'y aurait eu rien de trop, car, à supposer que les deux moutons dont il s'agit soient bien morts du charbon, « dans cette ferme qui, chaque année, fait des pertes cruelles par la fièvre charbonneuse, » il faudrait encore examiner la question de savoir si les deux moutons sont morts « parce qu'ils ont flairé la terre de la fosse » et pris, comme vous le dites, par le nez les germes de la maladie, ou bien parce qu'ils ont subi l'influence d'autres causes qui paraissent développer le charbon en mille endroits, dans les étables où l'on n'a pas de fosses, dans les pâturages, les prairies et les champs les plus sains en apparence.

D'ailleurs, il faudrait, pour rendre votre étiologie intelligible et acceptable, nous expliquer comment les moutons qui paissent toute l'année dans les mêmes champs...

M. Pasteur. — Certes, ils ne paissent pas dans un jardin clos de murs.

M. Colin. — ... et qui toute l'année flairent la terre plus ou moins poudreuse, n'absor-

bent ces germes par le nez qu'à certains moments. Est-ce que ces germes seraient stériles ou non absorbables en hiver, au printemps et à la fin de l'automne?

Il faudrait bien aussi nous expliquer, d'après cette étiologie, comment les animaux des clos d'équarrissage ne sont pas tués, au moins en grand nombre, par les bactéridies sans cesse répandues sur le sol qu'ils foulent, sur leurs aliments et dans leurs boissons. Je vous ai cité, dans le temps, le clos de Sours, près de Chartres, ce vaste réceptacle où arrivent les cadavres charbonneux d'une grande partie de la Beauce. Ce clos modèle est dans une vaste ferme : il est en communication de tous côtés avec la basse-cour, la bergerie, la vacherie, l'étable aux chevaux. Le sang inonde de grandes surfaces, il se rend avec les eaux de lavage dans une mare; les estomacs, les intestins, les rates, jetés sur les fumiers avec d'autres débris, donnent de riches engrais, que l'on répand à profusion dans un grand potager, dans des champs de luzerne, de betteraves, destinés sur place à l'entretien du bétail; ces aliments sont donnés crus; les moutons parquent une partie de la belle saison le jour et la nuit sur ces champs contaminés; ceux-là ne se contentent pas de flairer la terre, de humer les germes du charbon, de les absorber par les voies aériennes; ils avalent ces germes vrais ou fictifs, et ils paraissent les avaler impunément en quantités prodigieuses.

Je sais d'avance que vous appellerez ces faits d'observation, comme vous appelez les miens, ceux de mes longues expériences, des faits négatifs. Mais ils existent et ils ont une signification. Disséquez-les donc un peu, avec le secours de vos aides, pour montrer la supériorité de ceux qui sortent de vos bouillons de veau ou de poulet saturés de microbes.

Je termine ces courtes observations en exprimant le regret d'être obligé de les formuler ci. Je vois, pour la centième fois, combien il est dangereux de défendre la science contre les savants. Je suis profondément blessé de ce que, en présence d'une citation textuelle parfaitement exacte, on me réponde : « C'est faux, » et ensuite de ce qu'on veuille me contraindre à accepter une telle dénégation. Je ne puis, sans protester, lire dans le *Bulletin de l'Académie* des appréciations que je n'ai pas entendues à la séance et qu'on ne m'a pas laissé relever. Il est permis à M. Pasteur, comme à tout le monde, de discuter, de critiquer les expériences auxquelles je consacre tous les moments de ma vie; mais il n'est, je crois, permis à personne de les dire entachées d'erreur et dépourvues de signification sans fournir quelques preuves à l'appui de ses allégations. La critique scientifique peut être passionnée, dans une certaine mesure, mais elle doit avant tout rester consciencieuse et probe. Je n'en veux pas d'autre.

M. Pasteur. — Je ne répondrai que quelques mots à M. Colin. L'Académie sait qu'après avoir démontré de la manière la plus décisive, selon moi, la présence des germes charbonneux à la surface du sol qui recouvre les fosses où l'on enterre les animaux morts du charbon, j'instituai des expériences dans le Jura, pays où cette maladie est rare. Ces expériences eurent de nombreux témoins; je fis parquer des moutons au-dessus d'un emplacement où avaient été préalablement enfouis des animaux charbonneux, et à quelques mètres plus loin je plaçai également le même nombre de moutons. Ceux-ci continuèrent à se bien porter, tandis que les premiers succombèrent au charbon.

Lorsque ces expériences furent publiées, M. Tisserand, le savant directeur de l'agriculture, se souvint, en les lisant, qu'il devait avoir dans ses papiers une Note manuscrite que lui avait remise, en 1865, M. le baron de Seebach, ministre de Saxe à Paris, à la suite d'une conversation qu'il avait eue avec lui. M. Tisserand voulut bien me confier cette Note fort curieuse, dont je déclare la rédaction admirable d'observation et de rédaction; l'Académie se rappelle que je la lui ai présentée dans la séance du 2 novembre 1880, parce qu'elle rappelait des faits extraordinaires qui me paraissaient ne pouvoir s'expliquer qu'à l'aide des observations nouvelles que nous venions de faire sur l'étiologie et la prophylaxie du charbon.

Le passage auquel M. Colin attribue un sens que je ne puis admettre est celui-ci : « Un our, — c'est M. le baron de Seebach qui parle, — des chevaux attelés à une charrue s'en-

foncèrent dans le terrain et furent aspergés par une matière putride; la charrue mit à découvert les restes d'un mouton en putréfaction; ceci me dégoûta et j'ordonnai une vigilance sévère sur la manière d'enfouir les bêtes.

« Le coin du champ où cet incident était arrivé m'est resté clairement dans la mémoire. Le champ fut ensemencé cette année-là même avec du blé, et l'année suivante avec du trèfle. A la place en question, le trèfle vint avec profusion et à une hauteur extraordinaire. *Un jour, je m'aperçus que ce trèfle avait disparu, et je ne doutai pas qu'il n'eût été volé.*

« *Le lendemain matin, une femme vint en pleurant à la ferme me dire que sa chèvre était crevée et que sa vache était malade.*

Cette circonstance m'ouvrit les yeux, et je me rendis aussitôt dans son étable, où je constatai que la vache avait la maladie de la rate la plus prononcée. Le cadavre de la chèvre me fut apporté, et je constatai également la même maladie. »

M. Colin déclare qu'il est impossible qu'une chèvre, qu'une vache puissent mourir du charbon en vingt-quatre heures. D'accord; mais où donc voit-il que M. le baron de Seebach ait jamais avancé cette hérésie? Lorsqu'il a constaté la disparition de son trèfle, il y avait peut-être huit, dix, quinze jours, que sais-je? qu'il avait été volé. Et lorsqu'il emploie cette expression: « Un jour, je m'aperçus, » je ne sais vraiment comment M. Colin peut s'imaginer que M. de Seebach veut dire que le jour où le vol a été commis était précisément la veille de celui où la bonne femme vint lui signaler la maladie de sa vache et la mort de sa chèvre.

M. Colin. — Vous êtes obligé d'interpréter ainsi le passage pour vous tirer d'embarras!

M. Pasteur. — Responsable, en quelque sorte, de la sincérité et de l'exactitude de la Note de M. de Seebach que j'ai pris sur moi de publier, j'ai donc écrit à M. Colin pour lui demander de rectifier l'erreur qu'il avait commise, erreur dont je fais juge, sans insister davantage, l'Académie tout entière.

M. Colin voudrait, en outre, faire croire que nous avons laissé pourrir les moutons dans la ferme de Rozières, où ont eu lieu les expériences que j'ai présentées à la séance précédente, et que ce ne serait que quelques semaines après la mort que nous avons recherché chez eux la présence du charbon.

M. Colin. — Cela résulte des termes de votre communication; aujourd'hui, vous faites une autre version.

M. Pasteur. — *M. Colin ne craint pas d'attribuer cette naïveté à une Commission de vétérinaires.* Les animaux ont été examinés immédiatement après leur mort, un nouvel examen fut pratiqué ultérieurement, et lorsque des vétérinaires viennent déclarer que des animaux sont morts charbonneux, il paraît singulier de ne pouvoir les en croire... Mais j'aperçois M. Leblanc et je le prie de venir dire lui-même ce que la Commission a fait à cet égard.

M. Leblanc. — Ces expériences ont été faites sous les auspices de la Société centrale vétérinaire et elles sont encore en cours d'exécution. Tout ce que vient de dire M. Pasteur est parfaitement exact. Les moutons sont morts, et immédiatement on nous a envoyé les débris; il en a été transmis une partie à M. Pasteur, entre autres du sang provenant de la rate, avec lequel il put faire des inoculations dont les résultats furent très-caractéristiques. Il est donc inexact de prétendre que les animaux sont restés à pourrir dans la ferme, et le vétérinaire présent sur les lieux a pu également s'assurer, aussitôt après leur mort, de la présence des bactéridies charbonneuses sur leurs cadavres.

Je crois devoir ajouter que le fermier, qui porte à la joue la cicatrice d'une pustule maligne, l'a contractée dans sa jeunesse, alors qu'il soignait un mouton, et que c'est dans une autre ferme que cet accident lui est arrivé.

M. Colin. — Pourquoi donc la Commission se rendait-elle à Senlis, si elle avait reçu à Paris la rate et le sang des moutons morts? Et où est la preuve que ces débris envoyés provenaient bien des animaux qu'on avait fait parquer sur des fosses charbonneuses?

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 8 décembre 1880. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Eugène Dollfus, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Jean Meyer, Jules Meyer, Meunier, Nœlting, Prud'homme, Royet, Schæffer, G. Steinbach, Vaucher, Witt, Witz, Zurcher, Jeanmaire. Total : dix-sept membres.

M. Schæffer préside la séance en l'absence de M. Scheurer, qui se fait excuser.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. Vaucher présente quelques échantillons d'algues du Japon qui lui ont été envoyés, sur sa demande, par M. Gartner. Ces plantes ont déjà été l'objet d'une Note publiée en 1877 par MM. Reber et Heilmann dans les *Bulletins de la Société industrielle de Rouen*. Les meilleures qualités sont analogues à ce qui se vend depuis longtemps sous le nom de *gélatine végétale* pour certains apprêts, mais dont l'emploi n'a jamais été considérable. Elles ont cependant l'avantage sur cette dernière d'être beaucoup meilleur marché. Les conclusions du rapporteur seront transmises à M. Gartner.

M. Nœlting présente, au nom de MM. Bourcart et Georgivies, étudiants au laboratoire de l'École de chimie, quelques Notes sur l'anthragallol. Ce corps, chauffé en tube scellé avec un grand excès d'ammoniaque aqueuse à 150 degrés pendant vingt-quatre heures, donne deux dérivés. L'un, constituant les trois quarts du produit de la réaction, est noir, amorphe, insoluble dans tous les dissolvants, excepté l'acide sulfurique concentré; l'autre, cristallisable dans l'alcool en longues aiguilles rouges. Ce dernier teint les mordants de fer en violet brunâtre, ceux d'alumine en violet rouge, mais les nuances ne résistent pas au savon bouillant. L'étude de ces produits sera continuée.

MM. Nœlting et de Salis ont obtenu l'orthobinitrocrésylol, qu'ils avaient préparé précédemment au moyen de l'orthotoluidine, en sulfoconjuguant l'orthocrésylol pur et traitant le sulfacide formé par l'acide nitrique. Ils étudient les éthers des divers binitrocrésylols, ainsi que leurs produits de réduction.

M. Nœlting présente des échantillons de matières colorantes grenats et violettes préparées par l'action de la benzine chlorobinitrée et trinitrée, ainsi que de la naphtaline chlorobinitrée sur la rosaniline.

Ce travail sera prochainement publié *in extenso* dans les *Bulletins*.

Le Comité remercie M. Nœlting et ses collaborateurs de leurs intéressantes communications.

La séance est levée à sept heures.

Séance du 12 janvier 1881. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Scheurer, Eugène Dollfus, Durand, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Meunier, Jean Meyer, Jules Meyer, Nœlting, Prudhomme, Royet, Schæffer, Stamm, G. Steinbach, Vaucher, Witz, Jeanmaire. Total : dix-huit membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après la suppression d'un paragraphe demandée par M. Nœlting.

Le directeur du *Moniteur des produits chimiques et de la droguerie* demande l'échange de ce journal contre le *Bulletin*. — M. Prud'homme est chargé d'examiner la chose.

M. Nœlting demande l'échange du *Bulletin* contre la *Chemiker-Zeitung* de Cœthen. (La proposition en avait été faite, il y a quelque mois, par le directeur de ce journal, et la question n'avait pas été résolue). — Adopté.

M. le Président lit une Note de M. Oscar Scheurer sur l'imperfection de la saponification dans la fabrication des savons.

Suivant l'auteur, dans le procédé employé dans les fabriques, il reste une portion d'al-

cali et d'acides gras non combinés, et l'alcali libre ternit et dégrade les couleurs. Pour obvier à cet inconvénient, il conseille d'opérer sous pression. La saponification est plus rapide et plus complète, et l'on peut employer une proportion plus forte d'alcali, tout en conservant au savon sa neutralité. M. Scheurer, désirant que cette intéressante question soit contrôlée et approfondie, MM. Schæffer et Vaucher sont nommés rapporteurs.

M. Nœlting annonce qu'il a entrepris, en collaboration avec M. Bourcart, de généraliser la réaction qui a fourni à M. Genberlich l'anthragallol. En chauffant ensemble l'acide protocatéchique et l'acide benzoïque, ces messieurs ont obtenu une petite quantité de matière colorante qui teint comme l'alizarine, tout en paraissant en différer sous certains rapports. Ces expériences seront continuées.

MM. Nœlting et de Bechi ont obtenu, en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur le mercure-phényle, la phtalophénone :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO - O \\ - C^6H^5 \\ C - C^6H^5 \end{cases} 1,$$

découverte par MM. Friedel et Krafts et étudié par M. Bæyer. Celle-ci, dans cette réaction, paraît se former nettement et sans produits secondaires.

M. Nœlting demande l'adjonction au comité de M. Bourcart. — Approuvé.

La séance est levée à sept heures moins un quart.

VARIÉTÉS

Deux nouvelles matières colorantes tirées du règne végétal.

ALNÉINE

L'*Alnéine* s'extrait d'un grand nombre de végétaux indigènes ou exotiques.

Parmi les arbres indigènes, il convient de citer l'aulne (qui lui a donné son nom), l'acacia, le bouleau, l'ormeau, le hêtre, l'épine-noire, le coudrier et en général tous les arbres dont la sève contient des principes tanniques ou galliques, sacchariques ou mucilagineux.

Par le traitement que les inventeurs font subir à ces différents végétaux, ils obtiennent différentes sortes d'alnéines, plus ou moins rouges, plus ou moins jaunes, suivant la manipulation soumise aux réactifs. L'alnéine présente les caractères suivants :

Elle est complétement indifférente à l'action des acides faibles : les alcalis même caustiques foncent énormément les couleurs d'alnéine ; l'eau de chaux augmente également l'intensité du ton de l'alnéine, mais dans une moins grande proportion que les alcalis parfaitement solubles. Les sels acides ne font pas virer l'alnéine ; soumise aux sels de plomb, la décoction d'alnéine se précipite en flocons d'un brun très-foncé. Les sels d'étain produisent un précipité saumon. Les sels de fer décomposent la solution d'alnéine et un précipité gris est formé, variant en ton suivant l'énergie et la quantité du sel employé. Le zinc produit le même effet que le fer. Le cuivre se combine parfaitement avec l'alnéine, mais en trop grande quantité il grise la couleur. Le chrome, par exemple, est l'agent qui fonce le plus les couleurs d'alnéine.

En somme, à peu de chose près, l'alnéine se comporte comme le cachou aux différents réactifs. Cependant elle offre plus de résistance aux alcalis solubles et son rendement en teinture ou impression est de beaucoup supérieur à celui des meilleurs cachous employés par l'industrie. De plus l'alnéine est un produit complétement pur, tandis que le cachou nous arrive chargé de matières étrangères.

ÉRICINE

L'*Éricine* se trouve, comme son nom l'indique, dans la bruyère (*Erica vulgaris*), mais elle est plus abondante dans les branches des différentes sortes de peupliers. Elle est destinée à remplacer les variétés d'extraits de bois jaune employées en teinture. Soumise aux

réactifs suivants, la décoction d'éricine prend de l'intensité quand on la traite par les alcalis solubles ; l'eau de chaux fait, à peu de chose près, le même effet. La liqueur s'éclaircit légèrement sous l'influence des acides ; l'acide acétique cependant n'a pas d'action sur l'éricine. Le fer détermine un précipité vert bronze et l'étain a la propriété de former avec l'éricine une laque d'un jaune d'or superbe. L'action du cuivre sur l'éricine fait verdir la liqueur, mais on ne trouve nulle trace de précipité.

L'éricine teint en jaune les matières végétales ou animales et ce sans l'emploi de mordant ou de fixant. Elle communique aux étoffes mordancées des verts, des bronzes, des gris, suivant la nature des mordants employés. Le rendement de l'éricine est de beaucoup supérieur à celui des meilleurs extraits de bois jaune que l'on trouve dans le commerce. Elle a de plus l'avantage très-grand de pouvoir se combiner d'une manière parfaite avec toutes les couleurs d'aniline, sans préjudice soit pour celles-ci soit pour l'éricine.

Comme l'alnéine, l'éricine a été trouvée par MM. Savigny et Collineau, qui ont pris brevet pour chacune de ces couleurs.

Les nouvelles applications de la « quassia amara. »

On connaît l'extrême amertume de la quassia amara, plante employée en médecine comme agent tonique et vermifuge.

La quassia amara est un arbrisseau de 2 à 3 mètres d'élévation, originaire de l'Amérique du Sud et appartenant à la famille des rues et des fraxinelles.

Cet arbrisseau abonde dans la Guyane, où il croît surtout dans les endroits frais et humides des bois, et où on le cultive en grand sur le bord des rivières. On attribue la découverte de ses propriétés à un nègre nommé Quassi, qui les aurait fait connaître à l'officier hollandais Dahlberg, lequel aurait, à son tour, transmis cette connaissance au grand naturaliste suédois Linné.

La partie la plus usitée en thérapeutique est la racine, qui est cylindrique, de grosseur variable, grisâtre et tachetée extérieurement, blanchâtre en dedans, inodore et de saveur extrêmement amère ; on emploie cette racine sous forme de tisane, de vin ou d'extrait. Après la racine, le bois et l'écorce sont les parties les plus employées ; le bois est connu, dans le commerce, sous les noms de *bois de quassi et de bois de Surinam.*

Le principe amer de la quassia a été obtenu à l'état de pureté, cristallisé sous forme de prismes blancs ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Or, on vient de reconnaître que l'eau de quassia est d'un excellent emploi pour protéger la vigne, les pêchers et les autres arbres fruitiers contre les attaques des nombreux insectes qui vivent à leurs dépens : le poirier, par exemple, est, à lui seul, la proie de 105 espèces différentes d'insectes.

Avec une livre de quassia, vendue en Amérique 60 centimes à 1 fr. 25 c. la livre, on peut, avec l'eau, obtenir, par l'ébullition, 35 litres d'une décoction des plus efficaces.

On asperge les ceps, les arbres fruitiers et les espaliers avec cette décoction amère, ou mieux on l'applique à l'aide d'un pinceau, principalement sur l'envers des feuilles, c'est-à-dire là où les insectes se tiennent de préférence, et sur les parties les plus exposées à leurs attaques, telles que les bourgeons, les feuilles récentes, les boutons floraux et les jeunes fruits. Il paraît que le principe actif de la quassia est assez adhérent pour qu'il ne soit pas facilement entraîné par la pluie.

De même, au lieu de laver les murs des espaliers à l'eau de chaux, comme on l'a fait jusqu'ici, pour se débarrasser des insectes nuisibles logés dans leurs crevasses, on peut avec plus d'avantages les arroser d'eau de quassia.

Beaucoup de pépiniéristes chargés du soin de vergers précieux, qui n'avaient jamais entendu parler de ce nouveau genre de traitement, y recourent maintenant toutes les fois qu'ils ont à protéger leurs plants et leurs espaliers contre les insectes.

La décoction de quassia étant employée avec succès pour éloigner les insectes des arbres sur lesquels ils exercent d'ordinaire leurs ravages, il était tout naturel de l'appliquer aussi à l'espèce humaine, pour la préserver de l'attaque des cousins, des moustiques et des mouches dangereuses.

Il suffit de se laver les mains et la figure avec l'eau de quassia et de les laisser sécher sans les essuyer. Cette précaution constitue une protection infaillible. Les cousins et les moustiques n'ont pas plus tôt appliqué l'extrémité de leur trompe piquante sur la peau ainsi enduite, qu'ils sont immédiatement rebutés par l'horrible amertume de la quassia et s'empressent d'aller chercher ailleurs une proie plus appétissante.

Lorsque, comme cela peut se présenter dans certaines circonstances, on a à craindre la contamination d'une vermine quelconque, l'application de l'infusion de quassia sur la peau constitue également un sûr moyen préservatif.

A l'approche de l'hiver, au moment où mouches et cousins se réfugient dans les maisons, ce moyen est aussi fort commode pour se garantir de piqûres toujours plus ou moins venimeuses et parfois mortelles.

Sur la détermination colorimétrique du chlore dans le bromure de potassium

Par M. C. Roth (1)

(Traduction de M. G. de Bechi.)

La méthode se fonde sur la coloration plus ou moins intense des dissolutions de chromate neutre d'ammonium obtenues en faisant passer de l'oxychlorure de chrome dans l'ammoniaque. L'oxychlorure de chrome est produit par la distillation du bromure de potassium contenant du chlorure, avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique concentré.

On commence, d'abord, par préparer les solutions types, en dissolvant 1gr.07 de chromate d'ammonium dans 1000 centimètres cubes d'eau. Si l'on prend pour l'essai 1 gramme de bromure et 100 centimètres cubes de solution d'ammoniaque diluée, l'intensité de la coloration après l'analyse étant égale à la solution type susmentionnée, la teneur en chlore du bromure correspond à 5 pour 100.

Rien n'est plus facile que de se procurer les autres solutions types, correspondantes à une teneur moindre en chlore, par dilution convenable de la solution primitive. Ces solutions une fois obtenues, peuvent servir indéfiniment comme points de comparaison; on a soin de les renfermer dans des tubes à essais de même diamètre, que l'on remplit tous à peu près aux deux tiers. L'essai s'exécute de la manière suivante :

On pèse exactement 1 gramme du bromure à analyser én poudre fine et on le mélange avec une quantité équivalente de bichromate de potassium; on introduit le mélange dans un petit ballon, où l'on verse 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. On amène les vapeurs au moyen d'un tube à boules dans un récipient qui contient 50 centimètres cubes d'ammoniaque très-étendue. L'opération étant terminée, on dilue la liqueur jusqu'à 100 centimètres cubes et on compare l'intensité de la coloration en en versant une certaine quantité dans un tube à essais de même dimension que ceux qui renferment les solutions types. L'auteur dit que les résultats sont justes à 0.20 pour 100 près.

Le calcul pour la dilution des liqueurs types se déduit de l'équation suivante :

$$CrO^2Cl^2 + {}^4NH^4O^4 = 2NH^4Cl + 2H^2O + CrO^4(NH^4)^2$$

d'après laquelle 152 parties de chromate d'ammonium correspondent à 71 parties de chlore.

Sur la détermination de la teneur en anhydride de l'acide sulfurique fumant.

Par Clément Winkler (1)

La détermination de la teneur en anhydride des acides sulfuriques fumants du commerce présente quelques difficultés inhérentes à la volatilité de l'anhydride ainsi qu'à son hygroscopicité.

Suivant que l'on a un acide faiblement fumant ou très-riche en anhydride, on opère

---

(1) *Chemische Industrie*, 1880, p. 270.

1) *Chemische Industrie*, 1880, p. 1925. Complément d'un premier article publié en octobre 1880, p. 1145.

d'une façon un peu différente. Pour les premiers, on pèse une certaine quantité de l'acide dans une espèce de piénomètre à bouchon rodé, on verse le liquide dans l'eau, on réduit la liqueur à un volume connu. Par titrage avec un alcali, on arrive facilement à connaître la teneur en acide sulfurique et partant, par un calcul fort simple, celle en anhydride.

Si l'acide sulfurique à analyser est riche en anhydride, on ne pourrait le verser directement dans l'eau, sans avoir à craindre des pertes, soit par projection, soit par évaporation de l'anhydride. Il est nécessaire de le diluer avec de l'acide sulfurique concentré à 66° et de le ramener ainsi à l'état d'acide faiblement fumant, qui ne donne plus lieu à une action aussi énergique en se combinant à l'eau. L'opération s'exécute de la manière suivante :

Au moyen d'une pipette, on fait couler dans le vase taré 10 à 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66 degrés, dont on a, une fois pour toutes, déterminé exactement la teneur en acide ; ensuite l'acide à essayer ayant été liquéfié à une douce chaleur, au bain de sable, on en prend avec une pipette légèrement chauffée de 5 à 10 centimètres cubes, qu'on fait couler dans l'acide sulfurique à 66 degrés qui a été pesé exactement. Le mélange s'échauffe notablement ; après refroidissement, on pèse et on obtient par différence le poids de l'acide à analyser.

La quantité totale d'acide est déterminée par titrage comme pour l'acide faiblement fumant. Le tableau suivant donne les poids spécifiques correspondant à une certaine teneur en anhydride :

A — POIDS SPÉCIFIQUE A 20°	B — TENEUR EN		C — TENEUR EN		D — TENEUR EN		
	SO^3	H^2O	SO^3	ACIDE SULFURIQUE A 66°	SO^3 DISTILLABLE	MONOHYDRATE H^2SO^4	EAU
1.835	75.31	24.69	»	100.00	»	92.25	7.75
1.840	77.38	22.62	8.39	91.61	»	94.79	5.21
1.845	79.28	20.72	16.08	83.92	»	97.11	2.89
1.850	80.01	19.99	19.04	80.96	»	98.01	1.99
1.855	80.95	19.05	22.85	77.15	»	99.16	0.84
1.860	81.84	18.16	26.45	73.55	1.54	98.46	»
1.865	82.12	17.88	27.57	72.43	2.66	97.34	»
1.870	82.41	17.59	28.76	71.24	4.28	95.76	»
1.875	82.63	17.37	29.95	70.05	5.44	94.56	»
1.880	82.81	17.19	30.38	69.62	6.42	93.58	»
1.885	82.97	17.03	31.03	68.97	7.29	92.71	»
1.890	83.13	16.87	31.67	68.23	8.16	91.84	»
1.895	83.43	16.66	32.52	67.48	9.34	90.66	»
1.900	83.48	16.52	33.09	66.91	10.07	89.93	»
1.905	83.57	16.43	33.46	66.54	10.56	89.44	»
1.910	83.73	16.27	34.10	65.91	11.43	88.57	»
1.915	84.08	15.92	35.52	64.48	13.33	86.67	»
1.920	84.56	14.44	37.27	62.73	15.95	84.05	»
1.925	85.06	14.96	39.49	60.51	18.67	81.33	»
1.930	85.57	14.43	41.56	58.44	21.34	78.66	»
1.935	86.23	13.77	44.23	55.77	25.65	74.35	»
1.940	86.78	13.22	46.46	53.54	28.03	71.97	»
1.945	87.13	12.87	47.88	52.12	29.94	70.06	»
1.050	87.41	12.59	49.01	50.99	31.46	68.54	»
1.955	87.65	12.35	49.98	50.02	32.77	67 23	»
1.960	88.22	11.78	52.29	47.71	35.87	64.13	»
1.965	88.92	11.08	55.13	44.87	39.68	60.32	»
1.970	89.83	10.17	58.81	41.19	44.64	55.36	»

Études sur l'action antizymotique de l'acide benzoïque et de ses combinaisons.

Par M. SCHORM, de Vienne (Autriche).

Les combinaisons de l'acide benzoïque, principalement le benzoate de soude pour l'emploi hygiénique, étaient demandées, ces derniers mois, en quantités si considérables qu'il fallait se servir pour leur production des acides benzoïques de toutes les origines connues.

Alors même que les préparations étaient presque chimiquement pures, ils produisaient pourtant des effets différents lorsqu'on les employait pour l'inhalation, ce qui était peu favorable pour la renommée à peine créé de ces remèdes.

Pour résoudre le fond de cette question, je viens d'examiner :

L'acide benzoïque du benjoin ;

L'acide benzoïque des herbivores ;

Et l'acide benzoïque artificiel dérivé du toluol ou de la naphthaline produits de la distillation du goudron.

L'acide benzoïque obtenu du benjoin se trouve très-rarement dans le commerce parce que le benjoin, même celui de bonne qualité, n'en contient que 3 pour 100.

Des quantités considérables d'acide benzoïque dit « du benjoin » sont préparées de l'acide benzoïque artificiel ou de celui des herbivores par sublimation simultanée avec de la résine de benjoin.

La transformation de l'acide hippurique en acide benzoïque par l'ébullition avec des lessives alcalines ou avec des acides minéraux est assez connue. On obtient, de cette manière, un produit qui ne laisse rien à désirer en ce qui concerne ses qualités chimiques.

Seulement, l'acide benzoïque préparé par précipitation humide ou par sublimation à la vapeur et ses combinaisons sont aptes pour l'usage hygiénique parce qu'ils sont libres de produits empyreumatiques.

L'acide benzoïque préparé par synthèse du chlorure de toluol contient toujours un reste de benzotrichloride adhérant même au benzoate de soude et qui produit un effet excessivement nuisible.

Le benzoate de soude pour l'inhalation doit être une poudre inodore ou d'une faible odeur, comme la résine de benjoin.

Cette odeur de benjoin augmente si l'on expose ce sel à l'influence de l'atmosphère.

Cette observation et l'expérience suivante m'ont convaincu que l'acide carbonique décompose les benzoates des alcalis.

Pour décolorer une solution de benzoate de soude, j'ajoutais du lait de chaux délayé et faisais passer ce liquide un peu chauffé par un courant d'acide carbonique pendant quelque temps. Le carbonate de chaux déposé était jaunâtre et contenait les matières colorantes parfaitement fixées, cependant le liquide filtré restait presque blanc et inodore.

Comme il y avait moyen d'y découvrir encore des traces de chaux, je continuais d'y faire passer de l'acide carbonique. Après une durée de plusieurs heures, il se montrait une opalescence et, plus tard, un nouveau dépôt de tout autre apparence que le premier. L'extrait éthérique de ce dépôt évaporé laissait de l'acide benzoïque.

Je répétais cette expérience et je trouvais toujours le même résultat.

L'essai suivant est facile à exécuter :

Un $^{1}/_{2}$ gramme de benzoate de soude dissous dans l'eau et agité pendant dix ou quinze minutes avec le même volume d'eau contenant de l'acide carbonique devient louche.

Traité avec de l'éther sulfurique et puis l'éther évaporé sur un verre de montre, on obtient des cristaux d'acide benzoïque.

Or, il est évident que les benzoates inhalés déposent dans les cavernes des poumons de l'acide benzoïque qui produit l'effet antizymotique.

Une question importante est l'emploi du benzoate de lithine au lieu de celui de soude.

Le sel de lithine est facilement cristallisable, et l'équivalent de la lithine étant considérablement moindre que de celui de soude, selon les chiffres connus, 7 : 22.96, le benzoate de lithine contient une quantité d'acide benzoïque triple de celui de soude.

En conséquence, la quantité nécessaire à inhaler pour produire le même effet se réduit de la même proportion.

Quant à l'action de la lithine sur le corps humain, il faut attendre le résultat de nouvelles expériences.

Liquide inflammable sans danger.

M. Kordig (C.), assisté par M. Friedel, présente à la Société d'encouragement un liquide inflammable doué de propriétés spéciales singulières.

Ce liquide est très-inflammable et produit une lumière aussi blanche au moins que le gaz, mais cette flamme est sans danger, puisqu'elle ne produit pas la combustion des corps sur lesquels elle est produite.

M. Kordig montre des vases dans lesquels il brûle ce liquide et desquels sort une flamme qui n'échauffe pas le bec qui la produit. Ces vases sont à plusieurs becs, quelquefois en sens inverse; lorsqu'ils tombent et que le liquide se répand sur le parquet, un tapis ou même du foin ou de la paille, il n'en résulte aucun incendie, le liquide seul brûlant sans communiquer le feu aux objets environnants. Un doigt trempé dans ce liquide let allumé peut servir à allumer des bougies voisines sans qu'on ressente de brûlure, et e bec d'une lampe qu'on vient d'éteindre ne fait ressentir à la main aucune chaleur incommode.

M. Kordig finit ses expériences en plongeant un mouchoir dans le liquide et il montre que, après la combustion avec flamme vive du liquide dont il est imbibé, aucun fil ou frange de ce mouchoir n'a été atteint par le feu. La même expérience faite sur un chapeau dont il est coiffé a donné une flamme dont la hauteur était de 60 centimètres, sans que le poil du chapeau fût altéré.

M. le Président remercie M. Kordig de ses curieuses expériences et charge les Comité de chimie et des arts économiques d'en faire l'étude. Dès à présent, il croit qu'on peut rendre admissible ce qu'elles présentent de très-extraordinaire, en remarquant que ce liquide est très-carburé, d'où provient la blancheur et l'intensité de sa flamme, et qu'il est très-volatil, puisqu'il bout à 32 degrés, de sorte que sa vaporisation abaisse la température du réservoir et en protège la substance contre les altérations qu'y produirait la combustion de la vapeur du liquide.

Société française de Physique.

SOUSCRIPTION POUR ÉLEVER UN MONUMENT A LA MÉMOIRE DE FEU D'ALMEIDA

M. Berthelot, dont on se rappelle le précieux concours, comme savant, dans les conseils du gouvernement de la Défense nationale pendant le siége de Paris, et qui a spontanément payé sa dette au pays lors de la terrible crise qu'il eut à subir à cette époque, nous écrit la lettre suivante que nous croyons devoir publier, car elle s'adresse bien plus à nos lecteurs qu'à nous-même. Dr Q.

« Mon cher Docteur,

Vous n'avez pas oublié les services rendus par le regretté d'Almeida à la science, et surtout son rôle patriotique pendant le siége de Paris. C'est à ce titre et en raison du

concours que votre journal n'a cessé de donner à toute cause nationale que nous venons vous demander d'annoncer, dans votre *Moniteur scientifique*, la souscription ouverte pour élever un monument à ce bon citoyen. (M. Niaudet, trésorier, rue de Seine, 6, reçoit les souscriptions.)

Veuillez, mon cher Docteur, agréer l'assurance de mes sentiments de haute estime.

M. BERTHELOT. »

Le Conseil de la Société française de Physique a pris l'initiative d'une souscription destinée à élever un monument à la mémoire de M. d'Almeida. Les membres de l'Association des anciens Élèves du lycée Henri IV et les amis de M. d'Almeida se sont joints à cette Œuvre.

La Société française de Physique, par un vote unanime émis dans la séance du 7 janvier 1881, a approuvé l'initiative du Conseil et déclaré qu'elle prenait la souscription sous son patronage.

Un Comité, formé par les personnes dont les noms suivent, a été constitué pour cette souscription. Ce Comité a décidé que le monument consisterait en un buste qui serait placé dans la salle ordinaire des séances de la Société de physique.

C'est avec confiance que nous faisons appel à tous les Membres de la Société de Physique, dont M. d'Almeida a été l'un des Fondateurs et dont il est resté, depuis l'origine, le Secrétaire général; aux lecteurs du *Journal de physique*, qu'il a créé et auquel il a su donner une place si distinguée dans la littérature scientifique; aux anciens Élèves du lycée Henri IV, dont il a été lui-même l'élève et, pendant vingt cinq ans, l'un des plus éminents Professeurs; enfin, à tous ceux qui ont connu M. d'Almeida et ont été témoins de son dévouement constant à la Science et à la Patrie.

MASCART, Président sortant de la Société de Physique, *Président*.
JULES BARBIER, Vice-Président de l'Association des anciens Élèves du lycée Henri IV, *Vice-Président*.
JOUBERT, Secrétaire général de la Société de Physique, *Secrétaire*.
NIAUDET, Trésorier de la Société de Physique, *Trésorier*.

BAILLAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse. — BERTHELOT, Membre de l'Institut. — BERTIN, Sous-Directeur de l'École Normale supérieure. — BISCHOFFSHEIM, Membre du Conseil de la Société de Physique. — BLAVIER, Inspecteur divisionnaire des Télégraphes. — BOUTY, Professeur au lycée Saint-Louis. — BRISSE, Professeur au lycée Fontanes. — CORNU, Membre de l'Institut. — CROVA, Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier. — Docteur TH. DAMASCHINO, Président de l'Association des anciens élèves du lycée Henri IV. — DUFET, Professeur au lycée Saint-Louis, Secrétaire annuel de la Société de Physique. — DE GASTÉ, Député au Corps législatif. — GRENIER, Proviseur du lycée Henri IV. — JAMIN, Membre de l'Institut. — JANET, Membre de l'Institut. — JANSSEN, Membre de l'Institut. — LESPIAULT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux. — MOREAU, Chef des travaux physiologiques au Muséum. — POTIER, ingénieur des mines. — QUET, Inspecteur général de l'instruction publique. — SEBERT, Colonel d'Artillerie de Marine. — MARTIN DE SAINT-SEMMERA, Secrétaire général de l'Association des anciens Élèves du lycée Henri IV. — TERNANT, Représentant de la Compagnie de l'*Eastern Telegraph*, à Marseille. — TERQUEM, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille. — VIOLLE, professeur à la Faculté des sciences de Lyon.

Essai rapide de la cire,

Par M. H. HAGER (1).

1° *Détermination de la densité.* — On fait fondre dans une capsule quelques grammes de la cire à essayer, puis on la fait couler goutte à goutte sur une plaque de verre placée dans de l'eau froide. On détermine la densité suivant la méthode habituelle, qui consiste à faire un mélange d'eau et d'alcool tel que la cire flotte librement sans présenter de

(1) *Chemical News*, t. XLII, p. 181.

tendance à monter ou à descendre. On a eu soin auparavant de rejeter toutes les gouttes de cire contenant des bulles d'air, ce qui, d'ailleurs, se voit aisément.

La densité de la cire jaune ou blanche pure varie entre 0.956 et 0.964. Elle se rencontre ordinairement entre 0.958 et 0.960. Si donc la densité trouvée avec l'échantillon à examiner est en dehors des limites ci-dessus, il y a tout lieu de penser que cette cire est fraudée. L'acide stéarique, la résine et la cire végétale du Japon augmentent la densité ; le suif, la paraffine, au contraire, la diminuent.

2° *Dissolution à chaud dans le chloroforme ou les huiles grasses.* — La solution de cire d'abeilles pure est parfaitement claire si la cire est sèche ; elle est légèrement trouble dans le cas où celle-ci est humide.

Dans tous les cas, on ne doit point avoir de dépôt qui serait dû à une impureté (substances minérales, amidon, etc.). Le dépôt pourrait être recueilli et examiné.

3° *Essai au borax.* — On chauffe dans un tube à essai 2 grammes environ de cire avec 6 à 8 centimètres cubes d'une solution de borax saturée à froid. On agite de manière à mélanger la masse. Le liquide aqueux devient légèrement trouble si la cire est de la cire d'abeilles pure, mais il ne devient jamais laiteux. En laissant refroidir, la cire monte à la surface laissant la couche aqueuse presque entièrement limpide ou seulement opaline.

Si le mélange devenait immédiatement laiteux et restait trouble, même après refroidissement, on pourrait soupçonner la présence de stéarine ou de cire végétale du Japon.

4° *Essai à la soude.* — On mêle dans un tube à essai environ 2 grammes de cire avec 6 à 7 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude (contenant 1 de sel pour 6 d'eau) et on chauffe doucement sans agiter. S'il se forme une mousse assez abondante, il y a probablement de l'acide stéarique. On chauffe ensuite à l'ébullition ; si le liquide devient laiteux, il y a de la cire du Japon ou de l'acide stéarique. Dans ce dernier cas, le mélange reste laiteux même après refroidissement, mais il conserve généralement sa fluidité, tandis qu'avec la cire du Japon, la masse devient souvent plus ou moins pâteuse et même quelquefois dure.

La cire d'abeilles pure reste limpide. Si la cire renferme de la résine de pin, celle-ci se déposera au fond du tube sous forme d'une masse floconneuse, qu'on pourra même recueillir et peser.

Sur un mode de traitement des matières renfermant de petites quantités de phosphate de chaux,

Par M. C.-H. Alldred (1).

L'auteur, en essayant l'action des différents réactifs sur le phosphate tribasique de chaux, a remarqué que ce composé était soluble dans l'acide sulfureux et se précipitait à l'ébullition. L'attaque se fait assez difficilement quand le minerai renferme des silicates, et surtout quand on traite un produit artificiel ayant subi la fusion.

Le phosphate qui se précipite quand on chauffe la solution sulfureuse renferme 2 atomes d'acide sulfureux ; il a une grande valeur comme engrais.

L'auteur a recherché si la méthode pouvait donner un résultat industriel en faisant des essais sur un produit qui ne pouvait rentrer dans la fabrication ordinaire et renfermant 22 pour 100 d'oxyde de fer (Fe^2O^3 et Fe^3O^4), de la silice, de la chaux, de la magnésie, etc.

Cette matière, finement broyée, fut placée dans une chaudière doublée de plomb, entourée d'un bain-marie.

On recouvrit cette poudre d'une solution saturée d'acide sulfureux, puis on ferma la chaudière, la température du bain-marie fut élevée jusqu'à 100 degrés, laquelle fut maintenue pendant cinq ou six heures. Le liquide refroidi fut filtré ; il contenait la presque

---

(1) *Chemical News*, t. XLII, p. 177.

totalité du phosphate de chaux et seulement une petite quantité d'oxyde de fer. En ajoutant de la chaux, ou mieux, en portant à l'ébullition, on précipita du phosphate de chaux sulfureux qu'on put alors employer avec profit.

Pour appliquer ce procédé dans l'industrie, il suffirait d'avoir deux chaudières doublées de plomb ou d'un autre métal convenablement choisi. Dans la première A, on chauffe à 100 degrés pendant six heures en vase fermé le mélange de phosphate à traiter et la solution sulfureuse. On décante ensuite le liquide dans une seconde chaudière B placée à un niveau inférieur. On chauffe et on recueille dans des laveurs à eau froide l'acide sulfureux qui se dégage à l'ébullition. Cet acide rentre dans la fabrication. Le phosphate précipité est ensuite décanté, filtré et séché. Les pertes d'acide sulfureux sont dues à la combinaison de phosphate de chaux et d'acide sulfureux et aux fuites.

Ce procédé permettrait de traiter des minerais phosphatés pauvres qui ne peuvent être employés dans l'industrie (1).

L'acide salicylique.

Le Ministre de l'agriculture et du commerce a adressé à tous les préfets la circulaire suivante :

« Paris, 7 février 1881.

Monsieur le Préfet,

L'attention de l'administration a été appelée sur le danger que peut faire courir à la santé publique l'emploi de l'acide salicylique pour la conservation des denrées alimentaires solides ou liquides.

J'ai soumis la question au Comité consultatif d'hygiène publique de France.

Après s'être livré à une étude approfondie de cette question et avoir, notamment, analysé, dans le laboratoire municipal de la ville de Paris, plusieurs produits contenant de l'acide salicylique, le Comité a reconnu que cette substance est dangereuse, non-seulement par les effets directs qu'elle produit sur l'organisme, mais encore, d'une manière détournée, parce qu'elle permet l'introduction frauduleuse, dans les matières alimentaires, d'autres substances nuisibles, ou tout au moins malsaines, notamment dans les vins de raisins secs et dans la bière.

Le Comité conclut que l'on doit considérer comme suspecte toute substance alimentaire solide ou toute boisson contenant une quantité quelconque d'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés, et qu'il y a lieu d'en interdire la vente.

Cet avis, qui m'a paru fondé de tous points, trace le devoir de l'autorité administrative, gardienne des intérêts de la santé publique.

Je vous invite, en conséquence, à prendre, dans le ressort de votre préfecture, un arrêté conforme au modèle que vous trouverez ci-joint, et aux termes duquel est interdite la vente de toute substance alimentaire, liquide ou solide, contenant une quantité quelconque d'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés.

Vous voudrez bien donner la plus grande publicité à votre arrêté et inviter MM. les inspecteurs de la pharmacie à mettre à profit leurs tournées pour s'assurer que les denrées soumises à leur inspection sont exemptes d'acide salicylique.

Je vous prie, d'ailleurs, de m'accuser réception de la présente circulaire.

Recevez, Monsieur le Préfet, l'assurance de ma considération distinguée.

Le Ministre de l'agriculture et du commerce,
P. TIRARD. »

De temps à autre, sans qu'on puisse se douter à quel courant on a cédé, tombent avec éclat dans un ciel serein, des décisions ministérielles dont le propre est de jeter la perturbation la plus profonde dans les industries auxquelles elles s'attaquent.

---

(1) On pourrait peut-être utiliser ainsi les phosphates de Mons, qui forment des gisements considérables et ne sont point exploitables actuellement. (Voir *Moniteur scientifique*, décembre 1880, p. 1326.)

Mais ce qu'il y a de particulier à remarquer dans ces décisions, c'est qu'elles s'attaquent d'une manière toujours plus spéciale à l'industrie vinicole, comme si on voulait lui faire payer les revendications de liberté qu'elle fait entendre, comme si on voulait achever plus vite sa ruine que poursuit déjà si activement le fléau phylloxérique, comme si on voulait favoriser les nations productrices étrangères, aux dépens de la nôtre.

Il y a quelque temps, c'est aux vins dits *de raisins secs* qu'on s'en prenait; hier c'étaient les vins plâtrés qu'on dénonçait, et chacun conserve la mémoire de ces circulaires comminatoires qui ont raté leur effet quand le Ministre abusé en a appelé au Ministre mieux informé.

Ces exemples d'un passé si récent encore n'auraient-ils pas dû mettre en garde contre une réédition malencontreuse de ces arrêts dus aux conseils d'un corps dont la compétence a été mise deux fois déjà, et d'une manière si éclatante, en complet échec? Serons-nous donc toujours forcé de faire remarquer à MM. les Ministres que les membres des commissions qui siégent autour d'eux, qu'elle que soit leur valeur, ne sont point universels, n'expriment jamais qu'une opinion particulière, sont toujours exposés à pécher par excès de zèle pour justifier leur existence? Devrons-nous encore une fois, lorsqu'il s'agit de déterminations aussi graves que celle de l'espèce, leur redire qu'elles méritent d'être examinées avec plus d'attention et que ce n'est point seulement leurs conseillers immédiats qu'il faudrait entendre, mais aussi faire appel à toutes les lumières qui ne manquent point en France? Est-il nécessaire de leur faire comprendre que, dans ces questions qui touchent d'une manière si grave à des intérêts tellement considérables, ce n'est point à des débats obscurs, à des jugements rendus pour ainsi dire à huis-clos, qu'il faut s'en rapporter, mais bien plutôt en faire l'objet de vastes assises dont elles sortiraient condamnées ou justifiées d'une manière définitive?

Relativement à la circulaire reproduite plus haut, nous ne nous occuperons point, pour aujourd'hui, des intérêts commerciaux compromis du trouble qu'elle va apporter dans les transactions, des pertes énormes qu'elle peut faire éprouver à d'honorables négociants détenteurs de vins salicylés. Nous ne nous appesantirons point sur les conséquences d'autant plus désastreuses de cette décision qu'elle doit avoir un effet rétroactif absolument abusif. Cette abusivité ressort, en effet, d'une décision absolument opposée de ce même Conseil d'hygiène (*quantum mutatus*), à la suite de laquelle le prédécesseur de M. le Ministre de l'agriculture et du commerce actuel, adressait, en novembre 1877, une lettre à la Chambre syndicale des vins, dans laquelle l'innocuité absolue de l'acide salicylique employé à certaines doses, était reconnue. Nous ne nous permettrons même point de sourire de ces deux opinions opposées émises à trois années de distance.

Nous reviendrons plus tard sur cette question, envisagée à ces différents points de vue, avec toute la presse spéciale, qui va certainement prendre la cause en main; avec les intéressés dont l'émotion sera considérable et qui, nous n'en doutons point, feront tous leurs efforts pour éclairer l'Administration; avec les Chambres syndicales des boissons de France qui ont déjà montré qu'elles savent être énergiques quand il s'agit de défendre leur industrie, à laquelle on s'attaque perpétuellement comme à plaisir.

Pour aujourd'hui, qu'il nous suffise d'opposer à l'opinion du très-éclairé Conseil d'hygiène celles de savants auxquels on voudra bien reconnaître quelque compétence bien qu'ils ne siègent point dans des Commissions dont les membres ont souvent de trop longs loisirs ailleurs.

Le docteur E. Robinet, d'Epernay, dit dans son savant ouvrage intitulé : *Manuel pratique d'analyse des vins :* «Un des premiers en France, j'ai préconisé l'emploi de l'acide salicylique, à la suite de longues et minutieuses observations et des expériences répétées sur ses effets..... Je ne reviendrai pas sur ces travaux (Mémoire présenté à l'Académie des sciences en 1877, etc., etc.), mais je maintiendrai les opinions émises par moi à ces différentes époques, c'est-à-dire sur la parfaite innocuité de ce produit employé dans les conditions que j'indique, et, pour cela, je me baserai sur les opinions de savants plus autorisés que moi en pareille matière thérapeutique.

L'acide salicylique, employé à la dose de $0^{gr}.25$ à $0^{gr}.30$ par litre de moût, est tout à

fait inoffensif, à ce point de vue qu'une seule personne ne peut absorber, en une journée, plus de 1 litre de ce moût sans être exposée aux accidents purgatifs produits par l'énorme proportion de tartre contenue dans ce liquide et que l'action de l'acide salicylique se trouve entièrement paralysée.

Pour les vins, comme la dose n'excède jamais plus de $0^{gr}.125$ par litre, il est impossible qu'une personne seule absorbe assez de vin salicylé en vingt-quatre heures pour arriver à obtenir des effets toxiques. »

Or, d'après les savants les plus accrédités, l'absorption de la dose d'acide salicylique pur, pour une personne ordinaire, est de 0.50 par jour, sans qu'il ne se produise aucun effet. Du reste, on ne peut point dire ici que l'industrie vinicole fasse emploi de l'acide salicylique ajouté au vin dans un but autre que la conservation de ce produit, puisqu'il est démontré que cet agent ne modifie pas sensiblement les propriétés organo-leptiques du vin, et qu'ainsi toute intention de fraude doit être écartée et que, dès lors, il n'y a point à craindre que le commerce l'emploie avec excès.

M. Husson, dans son travail sur les vins, déclare qu'il préfère l'usage de l'acide salicylique à celui du vinage, non-seulement pour favoriser le transport et la conservation des vins, mais encore au point de vue hygiénique.

M. Germain Sée, lui, dans un remarquable travail qu'il a présenté à l'Académie de médecine en 1877, conclut, qu'à faible dose, cet agent est inoffensif.

Depuis, de longues et minutieuses observations ont confirmé ces faits et nous n'en finirions pas si nous voulions reproduire ici toutes les opinions conformes émises à ce sujet par les savants les plus accrédités.

Donc trop de zèle MM. de la commission d'hygiène et nous espérons bien que le tournoi scientifique auquel va donner lieu, sans doute, l'opinion qui nous vaut cette nouvelle entrave au commerce des vins, démontrera encore une fois que c'est aller trop vite en besogne.

MM. les propriétaires des crus dont la garde était douteuse et qui, grâce à l'acide salicylique avez vu les marchés vinicoles ouverts à nos produits; MM. les négociants qui leur avez ouvert vos celliers parce que vous avez cru qu'il n'y avait pas deux sortes de savants en France; vous tous pour qui l'application de la circulaire serait sinon la ruine, tout au moins la cause de pertes considérables, défendez-vous, nous vous aiderons.

(*Journal de la Vigne.*)

Notice sur le traitement abortif et curatif de la variole, par l'acide salicylique.

Par le docteur L. Bouyer.

Les recherches consignées par notre savant et laborieux confrère, dans le Mémoire dont on vient de lire le titre, ont une visée très-intéressante : « Amoindrir la gravité d'un des plus grands fléaux qui puissent frapper l'humanité. »

Considérant la variole comme une maladie essentiellement zymotique, M. Bouyer a eu l'idée ingénieuse d'en arrêter ou d'en modifier les phénomènes en leur opposant l'un des agents qui ont la propriété d'empêcher ou de modérer les fermentations, et son choix s'est porté sur l'acide salicylique. Jusqu'à présent, le succès paraît avoir couronné ses tentatives d'ailleurs très-rationnelles. Les vingt observations qui constituent le fond de son Mémoire nous donnent très-bien l'idée de la médication qu'il a adoptée et des résultats qu'il a obtenus.

Or, quels sont ces résultats? Ils sont très-remarquables; et si de pareils succès se reproduisent et se maintiennent, notre confrère aura rendu un important service à l'humanité. Les effets de l'emploi de l'acide salicylique dans le traitement abortif et dans le traitement curatif de la variole, peuvent se résumer de la manière suivante : L'éruption est plus discrète; la fièvre de suppuration est toujours modérée et le plus souvent nulle; les papules ou pustules sont moins volumineuses, moins purulentes dans les varioles

confluentes; les accidents généraux sont peu alarmants, insignifiants même; les complications sont extrêmement rares; la durée de la maladie est considérablement abrégée; les cicatrices sont généralement nulles au visage; la convalescence est franche et rapide. « C'est que, dit l'auteur, l'acide salicylique modère puissamment tous les mouvements morbides, la fermentation humorale, la fièvre, la suppuration, les dépenses nerveuses, etc. »

Il va sans dire que les bienfaits de la médication salicylique sont d'autant plus manifestes qu'elle est appliquée plus près du début de la maladie. Du reste, il faut lire le mémoire original où l'on suivra avec intérêt la pensée qui a conduit notre confrère à la médication qu'il nous propose, ainsi que l'action salutaire exercée par elle sur les malades dont il a tracé l'histoire médicale. M. Bouyer, praticien très-répandu, et par conséquent très-expérimenté, est en même temps un observateur éclairé et un chercheur infatigable. Nous recommandons son nouveau travail à l'attention de nos confrères; il importe que son idée soit expérimentée sur une grande échelle.

(*Journal de thérapeutique de A. Gubler*, 25 décembre 1880.)

Association française pour l'avancement des sciences.

La ville d'Alger s'occupe, dès à présent, des préparatifs de la session que doit y tenir l'Association française pour l'avancement des sciences, le 14 avril 1881. Le Conseil municipal et le Conseil général ont voté des sommes importantes pour subvenir aux frais du Congrès; le Comité local, présidé par M. Pomel, sénateur, directeur de l'École supérieure des sciences, a commencé à préparer le programme et à décider les excursions nombreuses qu'il y aura lieu de faire.

La session sera présidée par M. Chauveau, correspondant de l'Institut, directeur de l'École vétérinaire de Lyon, professeur de la Faculté de médecine.

Pour tous renseignements relatifs au Congrès d'Alger, on peut s'adresser au secrétariat de l'Association française, 76, rue de Rennes, Paris.

Les difficultés d'une législation pharmaceutique commerciale.

Ces réflexions, que nous trouvons dans un journal anglais, sont également applicables aux projets que l'on a en France d'une nouvelle loi sur la pharmacie. Dr Q.

Il y a un peu plus d'un mois, nous disions que la tentative de modifier la loi sur la pharmacie aura pour premier résultat de démontrer que les pharmaciens sont en désaccord sur toutes les questions importantes concernant l'avenir de leur profession. Ces dissidences ne pouvant que créer des difficultés au législateur, nous avons conseillé aux pharmaciens de se faire des concessions mutuelles, afin de faire aboutir une loi qui profiterait à l'intérêt général de leur commerce; car, pour cela, la chose la plus nécessaire c'est l'harmonie de sentiment et d'action chez ceux qui ont été les promoteurs de la nouvelle loi.

Les craintes que nous avions exprimées n'étaient que trop fondées. Le Conseil ayant invité les intéressés à faire connaître leur opinion sur le projet de loi, ceux-ci, dans leurs réponses à cette invitation, ont fait éclater leurs discussions sur les points les plus importants de ce projet de loi, etc., etc. (Extrait du *The Pharmaceutical Journal.*)

NÉCROLOGIE

Mort de M. Kuhlmann.

Nous avons la douleur d'apprendre la mort de M. Frédéric Kuhlmann, qui s'est éteint dans la nuit du 26 janvier, en son hôtel de la rue des Canonniers, à Lille. Cette nouvelle aura un triste retentissement, non-seulement dans la ville dont M. Kuhlmann était un

des principaux citoyens, mais dans tout le monde savant, où sa personnalité occupait une place considérable.

La *Biographie lilloise*, publiée en 1869, lui consacrait la notice suivante :

« Kuhlmann (Charles-Frédéric), chimiste, membre de l'Institut et de la Société des sciences de Lille, né à Colmar, le 23 mai 1803, fréquenta d'abord la Faculté de Strasbourg et étudia la chimie avec Vauquelin. Appelé à Lille par le physicien Delezenne, une décision ministérielle l'autorisa, en 1823, à fonder dans cette ville un cours public de chimie appliquée aux arts et à l'industrie, cours qu'il professa jusqu'au moment où une Faculté des sciences fut créée à Lille (1854). Propriétaire de vastes manufactures de produits chimiques, parmi lesquelles nous citerons celles de Loos et de Marquette ; président de la Chambre de commerce de Lille, ex-directeur de la Monnaie de Lille (1853-1857), membre du Conseil central de salubrité et du Conseil général du Nord, il a été nommé officier de la Légion d'honneur en 1854 et promu au grade de commandeur lors de l'Exposition de 1867. Il a pris part à toutes les discussions et enquêtes économiques ou industrielles, telles que la question des sucres, celle des céruses, etc. M. Kuhlmann est auteur de nombreux travaux scientifiques ; les *Mémoires* et les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, les *Annales de chimie et de physique*, les *Mémoires de la Société des sciences de Lille* en renferment un bon nombre ; d'autres ont été publiés à part, ce sont : *Expériences chimiques et agronomiques* (1847) ; *Expériences concernant la théorie des engrais* (1843) ; *Application des silicates alcalins solubles au durcissement des pierres calcaires poreuses, à la peinture et à l'impression* (1855) ; ses principaux *Mémoires* concernant la *Fabrication de l'acide sulfurique* (1826) ; les *Applications de la garance* ; la *Théorie de la fermentation des alcools, des éthers* (1830, 1838) ; la *Fabrication des sucres* (1832, 1834, 1835 et 1840) ; la *Formation de l'acide nitrique et de l'ammoniaque sous l'influence des corps poreux* (1837, 1839) ; la *Préparation des chaux hydrauliques et des ciments* (1840-1841) ; la *Fixation des couleurs et des mordants dans la teinture* (1856), etc.

Cette notice, qui date de douze ans, exige un complément que nous résumerons en quelques lignes.

Jusqu'en ces dernières années, M. Kuhlmann a poursuivi ses travaux. Il y a deux ans à peine que ce grand travailleur parut atteint par la fatigue et qu'il commença à plier sous le poids de sa lourde et longue carrière. C'est alors qu'il rassembla en un volumineux in-octavo de 750 pages, sous le titre *Recherches scientifiques* (Paris, Victor Masson, 1877), ses Mémoires scientifiques disséminés un peu partout. Ce fut là son testament d'homme de science.

L'année suivante, il se vit contraint par l'état de sa santé de décliner l'honneur le plus flatteur qu'un savant puisse recevoir de ses pairs : la présidence du Congrès de la Société française pour l'avancement des sciences.

On n'a pas encore oublié, enfin, le « testimonial » qui lui fut, il y a deux ans, spontanément décerné par ses concitoyens, démarche sans précédent qui a causé une émotion profonde à M. Kuhlmann et qui honorait tout à la fois en lui le grand parvenu de l'intelligence et du travail et l'initiateur ou le collaborateur des œuvres de progrès public.

Mort de M. Menier.

Voici en quels termes le Président de la Chambre des députés a annoncé hier, 17 février, la mort du grand et sympathique industriel que la France vient de perdre encore.

« Je reçois, à l'instant, une dépêche télégraphique qui m'annonce la perte que vient de faire la Chambre dans la personne de notre collègue et ami, M. Menier (Mouvement). Cette dépêche est ainsi conçue : « Monsieur le Président. J'ai la douleur de vous faire part « du décès de M. Émile Menier, qui a succombé, ce matin, à Noisiel, après une longue et « cruelle maladie. — Henri Menier. »

Ce n'est pas sous le coup de cette nouvelle que votre Président peut trouver des expressions suffisantes pour traduire devant le pays l'émotion qu'elle cause sur vos bancs.

M. Menier appartenait à la haute industrie parisienne ; il était connu comme un homme de bien par excellence.

Tout le monde appréciait les qualités de cœur, de passion généreuse qu'il apportait

dans la bienfaisance, qu'il mettait au service des idées philanthropiques, et l'ardeur juvénile avec laquelle il poursuivait la réalisation d'idées qui, pour ne pas être acceptées par ses collègues, n'en étaient pas moins inspirées par la plus haute générosité sociale. (Très-bien! très-bien!)

M. Menier avait occupé les fonctions consulaires et il s'était toujours montré à la hauteur de tous ses devoirs. (Très-bien! très-bien!)

Comme industriel, il s'était fait une place qui ne sera pas de sitôt remplie; il avait donné à son industrie un développement considérable et lui avait ouvert des débouchés dans le monde entier.

M. Menier était, dans cette Assemblée, comme le lien naturel entre vous et ces chercheurs, un peu hardis, qui, dans le domaine de la finance et de l'impôt, recherchent le procédé le plus simple de prendre les ressources destinées à l'impôt là où elles se trouvent. (Très-bien! très-bien!)

Vous serez convoqués à domicile dès que l'heure des obsèques de M. Menier sera connue. » (Très-bien! très-bien!) *(Journal Officiel)*

PUBLICATIONS NOUVELLES

Revue médicale de la Suisse romande.

Rédacteurs : Jacques-L. Reverdin, J.-L. Prévost, professeurs à la Faculté de médecine de Genève; C. Picot, médecin de l'infirmerie du Prieuré.

Genève : H. Georg, libraire-éditeur, 1881. — Prix de l'abonnement, pour la Suisse, 10 fr.; pour l'Union postale, 12 francs.

Ce nouveau journal fait suite au *Bulletin de la Société médicale de la Suisse romande*, existant depuis quatorze années à Lausanne; il paraît par cahiers mensuels. Tout en restant l'organe des diverses Sociétés de médecine de la partie française de la Suisse, il sera alimenté par les travaux sortis de l'École de médecine installée depuis quelques années à Genève. Les noms des rédacteurs ne sont pas des noms inconnus en France. Si nous ne nous trompons, MM. Reverdin, Prévost et Picot sont tous trois d'anciens internes des hopitaux de Paris.

Voici le sommaire du premier numéro :

Mémoires. — Horner, *Myopie congénitale*; Prévost, *Contribution à l'étude des réflexes tendineux*; Zahn, *De la formation des thrombus*; Vulliet, *Sur un cas de mort rapide après l'uréthrotomie interne*; Schiff, *Compte-rendu des travaux du laboratoire de physiologie de Genève.*

Revue critique. — J.-L. Reverdin, *Cure radicale des hernies.*

Sociétés. — Société médicale de Genève, 1er décembre 1880.

Bibliographie, Variétés, Statistique mortuaire.

Traité expérimental d'électricité et de magnétisme; par J.-E.-H. Gordon, secrétaire-adjoint de *The British Association.* — Traduit de l'anglais et annoté; par M. J. Raynaud, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de télégraphie, avec le concours de M. Seligmann-Lui, ingénieur des télégraphes. Précédé d'une introduction; par M. A. Cornu, membre de l'Institut (Académie des sciences), professeur de physique à l'École polytechnique. — 2 volumes in-8°, de 700 pages chacun, avec 60 planches et 350 figures.

Le tome Ier est en vente; il forme 1 volume in-8°, de 700 pages, avec 27 planches et 177 figures. Prix de l'ouvrage complet : 32 francs. — Le tome II paraîtra en mars 1881 et sera remis gratuitement aux souscripteurs. — Envoi franco contre un mandat sur la poste.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS, 55, QUAI DES AUGUSTINS

La météorologie appliquée à la prévision du temps. Leçon faite, le 2 mars 1880, à l'École supérieure de télégraphie; par M. E. Mascart, recueillie par M. Th. Moureaux, météorologiste au Bureau central. — In-18 jésus, avec figures dans le texte et 16 planches en couleur. — Prix : 2 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

14575 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

472e Livraison. AVRIL Année 1881

SOMMAIRE

SUR L'INDIGOTINE ET SES DÉRIVÉS

Par MM. Otto. N. Witt et E. Noelting.

L'indigotine ou bleu d'indigo est le principe colorant le plus important contenu dans l'indigo du commerce; elle se forme par dédoublement d'un glucoside compliqué, l'indican, sous l'influence des acides ou de la fermentation. L'indican a été isolé par M. E. Schunk (1), qui lui attribue la formule $C^{26}H^{31}NO^{17}$. La décomposition peut s'expliquer d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^{26}H^{31}NO^{17}}_{\text{Indican.}} + 4H^2O = \underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotine.}} + \underbrace{6C^6H^{10}O^6}_{\text{Indiglucine.}}$$

L'indigotine a une composition centésimale exprimée par la formule C^8H^5NO, correspondant au poids moléculaire de 141. M. de Sommaruga (2) en a déterminé la densité de vapeur, qui est 9.45, par rapport à l'air; la densité calculée pour un poids moléculaire de 282 est 9.05. D'où il s'ensuit que la formule de l'indigotine doit être doublée; elle sera donc $C^{16}H^{10}N^2O^2$.

Laurent (3) et Erdmann (4) obtinrent en 1841, simultanément, l'isatine $C^8H^5NO^2$, par oxydation de l'indigotine, au moyen de l'acide chromique, de l'acide nitrique ou de l'ozone.

$$\underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotine.}} + O^2 = \underbrace{2C^8H^5NO^2}_{\text{Isatine.}}$$

Près de quarante ans plus tard, MM. Bæyer, Claisen et Shadwell firent la synthèse complète de ce dérivé et démontrèrent qu'il est l'anhydride intérieur de l'acide orthonitrophénylglyoxylique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{ll} CO.CO & (1) \\ NH & (2) \end{array} \right.$$

hypothèse émise autrefois par Kékulé.

Une oxydation plus énergique transforme l'indigotine en acide anilotique ou nitrosalicylique :

$$C^6H^3(NO^2) \left\{ \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ OH & (2) \end{array} \right.$$

et acide anthranilique ou orthoamidobenzoïque :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{ll} COOH & (1) \\ NH^2 & (2) \end{array} \right.$$

On obtient ainsi, dans toutes les décompositions de l'indigo, des dérivés de l'orthosérie, et c'est par conséquent de corps de cette catégorie qu'il faut partir pour avoir des chances de le reproduire par synthèse.

Dans les premiers essais de synthèse partielle de l'indigo, M. Bæyer prit comme point du départ l'isatine, dans l'espoir de lui enlever de l'oxygène et de la transformer ainsi en indigotine. Si ces tentatives, commencées en 1865-66, ne furent pas de suite couronnées de succès, elles n'en donnèrent pas moins des résultats très-remarquables.

En collaboration avec M. Knop, M. Bæyer (5) obtint successivement le dioxindol, l'oxindol, et, en réduisant celui-ci par la poudre de zinc au rouge, l'indol. La constitution de ces trois corps, démontrée plus tard par la synthèse, est la suivante :

Le dioxindol est l'anhydride intérieur de l'acide orthoamidophénylglycolique :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH(OH)CO \\ NH \end{matrix}$$

l'oxindol, celui de l'acide orthoamidophénylacétique :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH^2CO \\ NH \end{matrix}$$

l'indol (A), enfin, a la formule rationnelle :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH = CH \\ NH \end{matrix}$$

En 1870, MM. Bæyer et Emmerling (6) parvinrent aussi à régénérer l'indigotine au moyen de l'isatine en traitant celle-ci par un mélange de trichlorure de phosphore, de phosphore et de chlorure d'acétyle.

Les essais entrepris en vue de reproduire l'indigo en oxydant son produit de réduction final, l'indol, ne donnèrent que des résultats partiels. M. Nencki, il est vrai, en soumettant l'indol à l'action de l'ozone, obtint de petites quantités de bleu d'indigo, et MM. Baumann et Tiemann (7) trouvèrent que, ingéré, l'indol donne, sous l'influence de l'organisme animal, un corps de la formule $C^8H^6NO.SO^3K$, qu'ils considérèrent comme l'éther sulfurique acide d'un nouveau phénol, l'indoxyle $C^8H^6N.(OH)$; ce dérivé, sous l'influence de l'oxygène de l'air, leur fournit de l'indigotine. M. Bæyer considère le corps de MM. Baumann et Tiemann comme du blanc d'indigo C^8H^6NO, ce qui concorde, en effet, assez bien avec ses propriétés et sa composition centésimale, les deux formules ne différant que de 1 atome d'hydrogène. Entre ces deux manières de voir, la question n'est pas encore tranchée.

Une autre synthèse directe, mais qui n'a donné que des traces d'indigotine, a été réalisée par MM. Emmerling et Engler, en traitant la nitroacétophénone sirupeuse (évidemment l'orthodérivé :

(A) Il se pourrait aussi que l'indol fût :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH^2CH \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Beaucoup de ses propriétés concordent aussi bien avec cette structure qu'avec celle ci-dessus.

M. Bæyer se propose de préparer une base de cette formule par réduction et déshydratation ultérieure de l'aldéhyde orthonitrophénylacétique :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH^2C \langle \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \quad (1) \\ NO^2 \qquad\quad (2) \end{matrix} \qquad C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH^2C \langle \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \\ NH^2 \end{matrix} \qquad C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH^2CH \\ N \diagup \end{matrix}$$

et de la comparer avec l'indol.

Dans ce cas, l'indol aurait une structure tout à fait analogue à celle de la quinoléine :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CH.CHCH \\ \| \\ N \end{matrix}$$

L'indol fournit facilement un nitrosodérivé et un dérivé acétylique ; la quinoléine, non. C'est là un argument puissant pour admettre dans l'indol le groupe NH.

La synthèse de l'indol au moyen de l'oxindol et du dioxindol, en passant par le chlorure :

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CClHCCl \\ \| \\ N \end{matrix}$$

ne permet pas de trancher la question, le produit principal de cette réaction étant le rétinindol, qui contient de l'oxygène et qui est analogue aux produits de réduction résineux de la quinoléine obtenue par M. Kœnigs.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO.CH^3 & (1)\\ NO^2 & (2)\end{matrix}\right)$$

avec la chaux sodée et le zinc en poudre.

La première synthèse de l'indol fut effectuée, en 1869, par MM. Bæyer et Emmerling (8), en traitant l'acide orthonitrocinnamique par la potasse fondante en présence de la limaille de fer :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.COOH\\ NO^2\end{matrix}\right. - O^2 - CO^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \quad\quad | \\ \text{———}NH\end{matrix}\right.$$

Huit ans plus tard, MM. Bæyer et Caro (9) obtinrent ce même corps en faisant passer à travers des tubes chauffés au rouge divers dérivés de l'aniline, tels que l'éthylaniline, la méthyl et l'éthylorthotoluidine, etc.

Déjà, en 1869, M. Kékulé (10) avait émis l'idée que l'isatine était l'anhydride intérieur de l'acide orthoamidophénylglyoxylique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO.COOH\\ NH^2\end{matrix}\right.$$

qu'elle possédait donc la formule :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COCO\\ \diagup\\ NH\end{matrix}\right.$$

mais ni lui, ni ses élèves, ne réussirent à démontrer cette manière de voir par l'expérience.

En 1878-1879, M. Bæyer (11), en commun avec M. Suida, reprit l'étude de l'isatine et parvint à la conclusion que la formule de M. Kékulé pour l'isatine était exacte, et que, d'autre part, l'oxindol et le dioxindol étaient les anhydrides intérieurs de l'acide orthoamidophénylacétique et de l'acide orthoamidophénylglycolique :

$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COCOOH & (1)\\ NH^2 & (2)\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2COOH & (1)\\ NH^2 & (2)\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH.OH.COOH & (1)\\ NH^2 & (2)\end{matrix}\right.$
Acide amidophénylglyoxylique.	Acide amidophénylacétique.	Acide amidophénylglycolique.
$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COCO & (1)\\ NH & (2)\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2CO & 1\\ NH & 2\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH.OH.CO & 1\\ NH & 2\end{matrix}\right.$
Isatine.	Oxindol.	Dioxindol.

La constitution de l'oxindol et de l'isatine fut confirmée peu après par la synthèse de l'oxindol réalisée par M. Bæyer (12), en réduisant l'acide orthonitrophénylacétique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2COOH\\ NO^2\end{matrix}\right.$$

et celle de l'isatine par MM. Claisen et Shadwell (13), en réduisant l'acide orthonitrophénylglyoxylique :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO.COOH\\ NO^2\end{matrix}\right.$$

Comme on peut convertir facilement l'oxindol en isatine, en le transformant successivement en nitrosoxindol :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH.NO^2CO\\ NH\end{matrix}\right.$$

amidoxindol ;

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH.NH^2.CO \\ NH \end{array} \right.$$

et l'oxydant ensuite, la synthèse totale de l'indigo était ainsi réalisée, en prenant comme point de départ le toluol ou l'acide benzoïque.

En effet, en passant par le chlorure et le cyanure de benzyle $C^6H^5CH^2CN$, on peut facilement obtenir l'acide phénylacétique $C^6H^5CH^2COOH$, qui est ensuite nitré, puis réduit, et, d'autre part, l'acide orthonitrophénylglyoxylique s'obtient par des réactions nettes, en partant de l'acide orthonitrobenzoïque, produit direct de la nitration de l'acide benzoïque à côté du métadérivé.

En 1878-79, M. Bæyer (14) découvrit enfin un mode de transformation de l'isatine en indigo beaucoup plus net que l'ancien et donnant des rendements considérables. Il consiste à traiter l'isatine par le perchlorure de phosphore, ce qui la transforme en imide-chlorure :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO\,CCl \\ \quad\;\, \| \\ \quad\;\, N \end{array} \right.$$

et à réduire l'imide-chlorure C^8H^4ClNO par le zinc, l'acide iodhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque, en indigo C^8H^5NO. Au fond, ce procédé est le même que celui de 1869, seulement, la chloruration et réduction, au lieu d'être effectuées à la fois, se font en deux phases.

La synthèse totale de l'indigo, en partant de la benzine, était ainsi accomplie; seulement, les transformations étaient longues et difficiles, et, dans plusieurs des réactions, les rendements étaient tout à fait insuffisants. Il y avait donc peu ou point d'espoir d'arriver jamais à la fabrication industrielle.

L'observation faite, en 1869, de la transformation de l'acide orthonitrocinnamique en indol, donna à M. Bæyer (15) l'idée de recourir à cet acide pour la synthèse directe de l'indigotine. En effet, en lui enlevant CO^2 et H^2O, on devait obtenir la couleur cherchée :

$$\underbrace{C^9H^7NO^4}_{\text{Acide orthonitrocinnamique.}} - CO^2 - H^2O = \underbrace{C^8H^5NO}_{\text{Indigo.}}$$

Un essai fait en vue d'obtenir cette transformation par l'acide sulfurique concentré échoua; il se forme bien une matière colorante bleue, mais ce n'est ni l'indigo, ni un de ses sulfacides. On arrive facilement à préparer l'indigo en partant, non de l'acide orthonitrocinnamique même, mais de deux de ses dérivés, l'acide orthonitrophénylpropiolique et l'acide orthonitrophényloxacrylique.

Le premier de ces corps, bouilli en solution alcaline, donne de l'isatine :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C \equiv C - COOH \\ NO^2 \end{array} \right. = C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO.CO \\ NH \end{array} \right. + CO^2$$

Si l'on ajoute à la solution un réducteur, tel que la glucose ou la lactose, on obtient directement de l'indigo cristallisé.

$$C^9H^5NO^4 + H^2 = C^8H^5NO + CO^2 + H^2O$$

L'acide orthonitrophényloxyacrylique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CH \overset{O}{—} CH.COOH \\ NO^2 \end{array} \right.$$

ou peut-être ;

$$C^6H^4\langle{}^{CH=C.OH.COOH}_{NO^2}$$

chauffé seul, ou mieux, en dissolution dans l'acide acétique cristallisable ou le phénol, donne directement de l'indigo; mais le rendement est moindre, car une partie de la matière est oxydée aux dépens de l'autre.

$$C^9H^7NO^5 = C^8H^5NO + CO^2 + H^2O + O$$

Avant de passer à la description détaillée des méthodes de synthèse de l'indigo, récapitulons-en en peu de mots les principes. On peut les classer en quatre catégories, suivant qu'elles ont pour point de départ :

1° L indol;

2° L'acétophénone;

3° L'isatine;

4° L'acide cinnamique.

I. — Synthèse de l'indigo en partant de l'indol

On ne connaît que deux procédés pour arriver de l'indol à l'indigotine; ce sont :

a. L'oxydation directe au moyen de l'ozone, qui donne de très-faibles rendements. (Nencki) (16).

$$C^8H^7N + O^2 = C^8H^5NO + H^2O$$

L'indol, en portions de 0gr.1, est suspendu dans l'eau, et l'on fait passer pendant dix à quinze heures un courant lent d'air ozonisé. Il se forme un précipité contenant, à côté de beaucoup d'indol résinifié, l'indigotine. Si on le sépare par filtration de l'eau-mère jaune, et qu'on le lave sur le filtre avec de l'éther, on obtient comme résidu le bleu d'indigo, les autres matières se dissolvant.

b. L'oxydation de l'indol par son passage à travers l'organisme animal.

MM. Baumann et Tiemann (17), en faisant ingérer l'indol à un chien, retirèrent de son urine une substance de la composition $C^8H^6N.O.SO^3K$, qu'ils considèrent comme le sel de potassium de l'éther sulfurique acide d'un nouveau phénol, l'indoxyle $C^6H^4.C^2H^2N.OH$, Ils n'ont réussi à isoler ni l'éther sulfurique libre, ni l'indoxyle; mais le sel de potassium, décomposé par l'acide chlorhydrique en présence d'un oxydant, leur a fourni l'indigo en quantité considérable.

D'après M. Bæyer (18), le sel de potassium de l'éther sulfurique de l'indoxyle pourrait bien n'être que celui de l'éther sulfurique acide de l'indigo blanc $C^8H^6N.O$, c'est-à-dire $C^8H^5NO.(SO^3K)$, hypothèse qui concorde aussi bien avec la composition centésimale et les propriétés de cette matière.

Quoi qu'il en soit, que l'indol soit oxydé dans l'organisme à l'état d'indoxyle ou d'indigo blanc, nous avons dans tous les cas une transformation nette de ce produit en indigo, fait qui est du plus haut intérêt.

Préparation de l'indol.

L'indol a été obtenu d'après les méthodes suivantes :

1° En distillant l'oxindol C^8H^7NO avec de la poudre de zinc (Bæyer) (19).

$$C^6H^4\langle{}^{CH^2CO}_{NH} + Zn = C^6H^4\langle{}^{CH=CH}_{NH} + ZnO$$

2° En faisant bouillir l'indigo avec l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une poudre brune; celle-ci, distillée avec un excès de zinc en poudre, fournit de l'indol, à

côté d'aniline et d'autres matières. Le produit de la distillation est traité par l'acide chlorhydrique, dissous dans la ligroïne et additionné d'une solution d'acide picrique dans la benzine. On obtient ainsi du picrate d'indol $C^8H^7N.C^6H^2(NO^2)^3OH$, mélangé d'une petite quantité de scatol. Le poids du picrate d'indol brut s'élève à environ 10 pour 100 de l'indigo employé. (Bæyer) (20).

Divers autres dérivés de l'indigo fournissent aussi de l'indol, mais en faible quantité.

3° En fondant le carbostyrile avec la potasse. (Morgan) (21).

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.CO\\ NH\end{matrix}\right. + O + 2KOH = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ NH\end{matrix}\right. + K^2CO^3 + H^2O$$

4° En chauffant l'acide leucolique avec la glycérine jusqu'au point d'ébullition de cette dernière. (Dewar) (22).

5° En chauffant l'acide orthonitrocinnamique avec 10 parties de potasse caustique additionnée d'un peu de limaille de fer. (Bæyer et Emmerling, (23) Beilstein et Kuhlberg) (24).

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH.COOH & (1)\\ NO^2 & (2)\end{matrix}\right. + 2KOH + 2Fe = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ NH\end{matrix}\right. + K^2CO^3 + 2FeO + H^2O$$

6° En faisant passer à travers des tubes chauffés au rouge et remplis de pierre ponce, divers dérivés mono et diméthyliques, mono et diéthyliques de l'aniline et de l'orthotoluidine, tels que la monéthylaniline :

$$C^6H^5N\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right.$$

la diéthylaniline :

$$C^6H^5N\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right.$$

l'éthylméthylaniline :

$$C^6H^5N\left\langle\begin{matrix}C^2\\ CH^3\end{matrix}\right.$$

l'acétyléthylaniline :

$$C^3H^5N\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^3O\end{matrix}\right.$$

la diméthylorthotoluidine :

$$C^6H^4.CH^3N\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right.$$

et la diéthylorthotoluidine :

$$C^6H^4.CH^3N\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Ce dernier composé fournit le meilleur rendement. (Bæyer et Caro) (25).

150 grammes d'éthyltoluidine fournissent environ 20 grammes de picrate d'indol brut.

$$\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right.\\ CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Diéthylorthotoluidine.}} = \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N-H\\ CH=CH\end{matrix}\right.}_{\text{Indol.}} + C^2H^6 + CH^4$$

7° En distillant avec du zinc en poudre le produit de la réaction du bibromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ sur l'aniline, on obtient des traces d'indol. (Prud'homme) (26).

8° On en obtient également en chauffant le chlorure de chloroxindol :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CHCl - CCl \\ N\end{array}\right.$$

avec du zinc en poudre ou de la potasse et du fer, ou en ajoutant à sa solution alcoolique du sodium. Si l'on essaie de le réduire par l'acide iodhydrique, on obtient non de l'indol, mais une substance amorphe, résineuse, le rétinindol C^8H^8NO ou C^8H^4NO, qu'on n'a pas réussi à transformer en indol. (Bæyer) (27).

9° L'indol se forme enfin dans la fermentation pancréatique de l'albumine ; le rendement est de 0.5 pour 100 du poids de cette dernière (Nencki et Frankiewicz) (28).

L'indol se rencontre en très-faible quantité, à côté de scatol, dans les excréments humains (Brieger) (29).

Parmi ces divers modes de formation, il n'y a guère que 1, 2, 6 et 9, qui puissent servir comme méthodes de préparation.

II. — Synthèse de l'indigo en partant de l'acétophénone.

En nitrant l'acétophénone, il se forme deux dérivés mononitrés, l'un cristallisé, l'autre sirupeux. Ce dernier, chauffé d'abord seul, puis avec addition de chaux sodée et de zinc en poudre, a fourni des traces d'indigotine. (Emmerling et Engler) (30).

Le rendement est, dans tous les cas, excessivement faible, et les conditions favorables ne sont pas encore connues exactement.

III. — Synthèse de l'indigo en partant de l'isatine.

1° L'isatine a été transformée pour la première fois en indigo par MM. Bæyer et Emmerling (31) par un procédé un peu compliqué et qui donnait un rendement peu considérable. Tous les réducteurs employés par MM. Bæyer et Knop pour désoxyder l'isatine entraînaient en même temps une hydrogénation, et on obtenait des dérivés d'une autre série, dioxindol, oxindol, etc. Bæyer et Emmerling ont alors cherché un réactif absorbant uniquement l'oxygène ; le trichlorure de phosphore, contenant du phosphore, remplissait parfaitement ce but. La réaction est encore facilitée si l'on ajoute au mélange du chlorure d'acétyle qui sert de dissolvant. En chauffant l'isatine avec ce mélange pendant quelques heures en tube scellé à 75-80 degrés, les auteurs en question obtinrent, après avoir versé dans l'eau, un liquide qui, au bout de quelque temps, laissa déposer du bleu. Le rendement était de 10 à 20 pour 100 de l'isatine ; le reste était transformé en une matière rouge, l'indigopurpurine, isomère de l'indigotine, différente de l'indirubine.

2° En 1878-79, M. Bæyer (32) trouva un procédé plus simple pour réaliser cette transformation, et, en même temps, il parvint à en expliquer le mécanisme. Comme ce travail a été publié en détail dans ce journal, nous nous contenterons d'en rappeler le principe.

L'isatine, par l'action du pentachlorure, est transformée en chlorure, et celui-ci traité ensuite par un réducteur, sulfhydrate d'ammoniaque, poudre de zinc ou acide iodhydrique en solution d'acide acétique cristallisable :

$$\underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}COCO \\ NH\end{array}\right.}_{\text{Isatine.}} + PCl^5 = \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CO.CCl \\ N\end{array}\right.}_{\text{Chlorure d'isatine.}} + POCl^3 + HCl$$

$$\underbrace{C^8H^4ClNO}_{\text{Chlorure d'isatine.}} + 2H^2 = \underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotine.}} + 2HCl$$

Préparation de l'isatine.

Nous avons déjà mentionné que l'isatine a été préparée comme produit d'oxydation de l'indigo. Sa transformation régressive en indigo ne constitue donc pas en elle-même une

synthèse complète de cette matière, mais elle a été obtenue aussi en partant directement de la benzine.

1° L'oxindol, ainsi que nous l'avons dit, est l'anhydride intérieur de l'acide orthoamidophénylacétique. Ce dernier s'obtient par une suite de transformations, en partant du toluène. Celui-ci est transformé en chlorure de benzyle $C^6H^5CH^2Cl$, en cyanure $C^6H^5CH^2CN$, puis en acide phénylacétique $C^6H^5CH^2COOH$. Cet acide, traité par l'acide nitrique fumant, donne naissance à deux nitrodérivés appartenant aux séries para 1.4, et ortho 1.2. Le premier, par réduction, donne l'acide paramidophénylacétique :

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2COOH & (1) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$$

le second, l'isomère de l'ortho-série ; mais celui-ci, à l'état naissant, perd les éléments de l'eau et se transforme en oxindol :

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2 - CO \\ NH \end{cases}$$

(Bæyer) (33). L'oxindol, traité en solution aqueuse par l'acide nitreux, donne le nitrosoxindol :

$$C^6H^4\begin{cases} CH.(NO).CO \\ NH \end{cases}$$

celui-ci, par réduction, l'amidoxindol :

$$C^6H^4\begin{cases} CH(NH^2)CO \\ N - H \end{cases}$$

et celui-ci, enfin, par oxydation, au moyen du chlorure ferrique ou cuivrique, se transforme en isatine.

2° MM. Claisen et Shadwell (34) ont obtenu l'isatine en réduisant par le sulfate ferreux, en présence d'un alcali, l'acide orthonitrobenzoylcarbonique (orthonitrophénylglyoxylique).

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases} COCOOH & (1) \\ NO^2 & (2) \end{cases}}_{\text{Acide orthonitrobenzoylcarbonique.}} + 3H^2 = \underbrace{C^6H^4\begin{cases} CO.CO \\ N - H \end{cases}}_{\text{Isatine.}} + 3H^2O$$

Cet acide se prépare en transformant le chlorure d'orthonitrobenzoyle :

$$C^6H^4\begin{cases} COCl & (1) \\ NO^2 & (2) \end{cases}$$

au moyen du cyanure d'argent, en cyanure :

$$C^6H^4\begin{cases} COCN \\ NO^2 \end{cases}$$

et saponifiant celui-ci par l'acide chlorhydrique fumant à froid.

3° M. Bæyer (35) a réussi enfin, tout récemment, à obtenir l'isatine très-nettement en chauffant l'acide orthonitrophénylpropiolique :

$$C^6H^4\begin{cases} C \equiv C.COOH \\ NO^2 \end{cases}$$

avec un alcali :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}C\equiv C.COOH\\NO^2\end{cases}}_{\text{Acide orthonitrophénylpropiolique.}} = C^6H^4\begin{cases}CO.CO\\ \quad|\\N-H\end{cases} + CO^2$$

Le rendement s'élève à 86 pour 100 du théorique.

IV. — Synthèse directe de l'indigo au moyen de l'acide cinnamique.

Toutes les synthèses mentionnées jusqu'à présent sont longues et compliquées, et demandent la préparation d'un grand nombre de dérivés intermédiaires. Aucune d'elles ne présentait donc de chance de réussite industrielle. M. Bæyer tourna alors son attention vers les dérivés de l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$, dont beaucoup se transforment facilement avec élimination de CO^2, en termes de la série C^8.

L'indigo étant un ortho-dérivé, ce n'était que les corps de cette série qui pouvaient être pris en considération. La première idée était d'enlever CO^2 et H^2O à l'acide orthonitrocinnamique, En effet :

$$\underbrace{C^9H^7NO^4}_{\text{Acide nitrocinnamique.}} - CO^2 - H^2O = \underbrace{C^8H^5NO}_{\text{Indigo.}}$$

En abandonnant cet acide avec l'acide sulfurique concentré, il se forme, en effet, une matière colorante bleue, mais elle est complétement différente de l'indigotine.

Mais, en revanche, l'indigotine s'obtient facilement en prenant pour point de départ deux dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, l'acide orthonitrophénylpropiolique et l'acide orthonitrophényloxyacrylique. Avant de décrire les méthodes employées à cet effet, passons en revue la préparation de l'acide cinnamique et des produits intermédiaires entre celui-ci et l'indigo.

Acide cinnamique et dérivés.

L'acide cinnamique est contenu à l'état libre ou en combinaison avec l'alcool cinnamylique et benzylique, dans le styrax et divers baumes et résines. On peut l'en extraire facilement, mais le prix élevé des matières premières n'en permettrait pas l'application industrielle. Synthétiquement, il a été obtenu d'après trois méthodes :

1° Par l'action de la benzaldéhyde sur le chlorure d'acétyle (Bertagnini).

$$\underbrace{C^6H^5COH}_{\text{Benzaldéhyde.}} + \underbrace{CH^3COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^6H^5CH = CH.COOH}_{\text{Acide cinnamique.}} + HCl$$

2° Par l'action de la benzaldéhyde sur l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de sodium. (Perkin).

$$\underbrace{C^6H^5.CO.H}_{\text{Benzaldéhyde.}} + \underbrace{(C^2H^3O)^2O}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^6H^5.CH = CH.COOH}_{\text{Acide cinnamique.}} + \underbrace{CH^3.COOH}_{\text{Acide acétique.}}$$

3° Par l'action du bichlorure de benzylidène sur l'acétate de sodium.

$$\underbrace{C^6H^5CCl^2H}_{\text{Chlorure de benzylidène.}} + 2CH^3COONa = \underbrace{C^6H^5CH = CH.COOH}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2NaCl + CH^3.COOH$$

Ce dernier procédé vient d'être breveté par la Badische Anilin und Soda-Fabrik, et permettra sans doute de produire l'acide cinnamique à un prix très-peu élevé.

En chauffant l'acide cinnamique avec l'acide nitrique fumant, on obtient, d'après MM. Beilstein et Kuhlberg (35), deux acides nitrés isomères, de l'ortho et de la para-série, qu'on sépare au moyen de leurs éthers éthyliques. Le rendement en acide orthonitrocinnamique peut s'élever, d'après M. Bæyer (36), jusqu'à 60 pour 100 du poids de l'acide cin-

namique employé. L'acide orthonitrocinnamique fond à 240 degrés, son éther éthylique à 44.

Dans une addition à son brevet primitif, M. Bæyer indique aussi qu'on peut arriver à l'acide orthonitrocinnamique, en partant de l'orthonitrobenzaldéhyde. La préparation de cette dernière n'est pas indiquée. Elle se forme, d'après M. Rudolph (37), en petite quantité, à côté du méta-dérivé, quand on nitre la benzaldéhyde. Nous ignorons s'il existe un procédé industriel de la produire.

En introduisant l'acide orthonitrocinnamique dans du brome liquide, ou en l'exposant à l'action des vapeurs de brome, on obtient facilement l'acide orthonitrodibromohydrocinnamique :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} NO^2 \\ CHBr.CHBr.COOH \end{array} \right.$$

qui cristallise dans la benzine en petites aiguilles aplaties, fusibles à 180 degrés, avec décomposition et formation de petites quantités d'indigo. Cet acide est aussi soluble dans l'eau bouillante, dont il cristallise par le refroidissement; une ébullition prolongée avec l'eau le décompose. Il se dissout dans les alcalis caustiques sans décomposition; mais, à la longue, la solution jaunit par suite de formation d'acide nitrophénylpropiolique, d'abord, d'isatine ensuite. Si l'on chauffe la solution alcaline avec de la poudre de zinc, on obtient de l'indol. La solution dans le carbonate de soude, chauffée avec addition d'un réducteur faible, tel que la glucose ou la lactose, laisse déposer de l'indigotine cristallisée. Il se forme dans cette réaction d'abord de l'acide nitrophénylpropiolique, et celui-ci est transformé ultérieurement en indigotine :

$$2C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} NO^2 \\ CHBr.CHBr.COOH \end{array} \right. = \underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotine.}} + 2CO^2 + 2HBr + O^2$$

L'acide orthonitrophénylpropiolique se forme lorsqu'on abandonne pendant quelque temps la solution de l'acide bromé dans de la soude en excès ; on ajoute ensuite un acide, et on dessèche le précipité, composé de lamelles presque incolores, à la température ordinaire :

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ CHBr.CHBr.COOH \end{array} \right.}_{\substack{\text{Acide} \\ \text{nitrodibromohydrocinnamique.}}} + 2NaOH = \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ C \equiv C.COOH \end{array} \right.}_{\substack{\text{Acide} \\ \text{nitrophénylpropiolique.}}} + 2NaBr + 2H^2O$$

On peut le purifier par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, mais il faut éviter de le chauffer longtemps. L'acide orthonitrophénylpropiolique ainsi préparé forme des aiguilles incolores qui se foncent lorsqu'on les chauffe et qui se décomposent subitement à 155-156 degrés, en se boursouflant fortement.

Les sels alcalins sont facilement solubles et cristallisent mal ; dans un excès d'alcali, ils se dissolvent moins.

Les sels alcalino-terreux sont moins solubles et peuvent être cristallisés dans l'eau ; le sel d'argent est un précipité blanc qui, lorsqu'on le chauffe, détone avec violence.

Lorsqu'on chauffe une solution de l'acide orthonitrophénylpropiolique dans un alcali tel que la soude, le carbonate de soude ou la baryte très-étendue jusqu'à l'ébullition, et qu'on ajoute alors un grain de sucre de raisin ou de lait, il se manifeste d'abord une coloration bleue, puis une séparation de petites aiguilles bleues à reflet cuivré ; la quantité en augmente si on rajoute du sucre, mais finit par diminuer par suite de formation de cuve si l'on en ajoute un excès. Jetées sur un filtre et lavées à l'eau et à l'alcool, ces aiguilles constituent l'indigotine chimiquement pure, absolument exempte d'indirubine. Le rendement est de 40 pour 100 du poids de l'acide nitrophénylpropiolique, tandis que la théorie en exigerait 68 ; la perte est due surtout à la formation d'isatine.

On peut produire de la même manière l'indigo sur tissu en imprimant un mélange con-

venablement épaissi d'acide nitrophénylpropiolique, de carbonate de soude et de glucose, séchant et vaporisant ensuite.

La réaction peut s'exprimer d'après la formule suivante :

$$\underbrace{2C^6H^4\left\{\begin{array}{l}NO^2\\ C\equiv C-COOH\end{array}\right.}_{\text{Acide nitrophénylpropiolique.}} + 2H^2 + 4NaOH = \underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotine.}} + Na^2CO^3 + 3H^2O$$

L'indigo peut se préparer aussi en passant par l'intermédiaire des acides nitrophénylchlorolactique et oxyacrylique.

L'acide orthonitrophénylchlorolactique :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{ll}NO^2 & (1)\\ CH.Cl.CH.OH.COOH & (2)\end{array}\right.$$

s'obtient en faisant passer du chlore dans une solution d'acide orthonitrocinnamique dans la soude étendue.

Il se sépare, comme produit secondaire, un corps fusible à 57-60 degrés qui paraît être l'orthonitrostyrolène chloré :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}NO^2\\ CHCl = CH^2\end{array}\right.$$

après élimination de celui-ci, on acidule le liquide, on extrait à l'éther et on obtient l'acide nitrophénylchlorolactique, qu'on purifie en le dissolvant dans la benzine et reprécipitant par la ligroïne. C'est une masse cristalline, blanche, fusible à 119-120 degrés. Traité par l'amalgame de solution ou par le sulfate ferreux en solution alcaline, cet acide fournit de l'indol.

Avec la potasse alcoolique, on obtient l'acide orthonitrophényloxyacrylique :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{ll}NO^2 & (1)\\ -CH = COH.COOH & (2)\end{array}\right.$$

ou :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{ll}NO^2 & (1)\\ CH-CH.COOH & (2)\\ \;\diagdown O \diagup & \end{array}\right.$$

C'est un corps facilement soluble dans l'eau bouillante, dont il se sépare sous forme d'aiguilles aplaties. Les acides le précipitent de ses sels en lamelles hexagonales.

Le sel d'argent est un précipité blanc cristallin[?] table.

Le point de fusion n'a pu être déterminé exactement. En chauffant l'acide sans précaution, il détone en se convertissant en une masse brune ; mais si on la chauffe graduellement, il commence au-dessus de 110 degrés à fondre, dégage de l'acide carbonique et produit une masse bleue. Par addition d'alcool, on obtient une solution brune dans laquelle nagent des cristaux brillants d'indigotine qui, sous le micrcosope, se présentent sous forme de tables régulièrement développées. La même décomposition a lieu lorsqu'on chauffe l'acide en solution dans l'acide acétique cristallisable ou le phénol ; mais, dans tous les cas, le rendement en indigotine est faible. Quant au mécanisme de la réaction, il est certain qu'une partie de la substance est brûlée par l'oxygène de l'autre, car l'équation :

$$\underbrace{2C^9H^7NO^5}_{\text{Acide nitrophényl-oxyacrylique.}} = \underbrace{C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotine.}} + 2CO^2 + 2H^2O + O^2$$

montre un excès de deux atomes d'oxygène. (Nous ignorons pourquoi on n'ajoute pas un éducteur, mais il n'en est fait mention ni dans le travail de M. Bæyer, ni dans le brevet.)

On peut aussi produire l'indigo directement sur tissu, en imprimant l'acide oxyacrylique épaissi et vaporisant.

Si, dans la préparation de l'acide cinnamique, on prend pour point de départ au lieu du toluol des produits de substitution de ce carbure, on obtiendra, en passant par la même suite de transformations, des indigotines substituées dans le noyau phénylique. Tous ces corps sont compris dans le brevet de M. Bæyer, mais ils n'ont pas encore été décrits. C'est peut-être dans ces indigos substitués que réside le plus d'avenir industriel. En effet, la grande difficulté, jusqu'à présent, paraît être d'éviter la formation d'acide paranitrocinnamique dans la nitration de l'acide cinnamique.

— CH = CH — COOH

donne toujours :

CH = CH.COOH ... NO^2 et CH = CH.COOH ... NO^2

Mais si, en partant de toluène monochloré para ou bichloré orthopara :

CH^3 ... Cl CH^3 ... Cl ... Cl

on parvenait à préparer les acides cinnamiques, mono et dichlorés, ces corps, par nitration, devraient ne fournir que des produits orthonitrés, la position para étant occupée et le groupe NO^2 ne se plaçant pas en méta vis-à-vis d'une chaîne latérale composée de plusieurs atomes de carbone.

— CH = CH.COOH ... Cl et — CH = CH.COOH ... Cl ... Cl

donneraient :

CH = CH.COOH (noyau benzénique, NO^2, Cl) et CH = CH.COOH (noyau benzénique, NO^2, Cl)

En repassant en revue ces divers travaux poursuivis depuis quinze ans avec tant de perspicacité et de persévérance par M. Bæyer, on ne peut assez admirer l'habileté et la sagacité de cet illustre savant ; tout le monde conviendra que la synthèse de l'indigo est une des plus belles conquêtes de la chimie moderne et nous sommes les premiers à nous joindre au concert de louanges méritées qu'a provoquées cette découverte. D'autre part, nous nous montrons beaucoup plus réservés en présence des coups de grosse caisse lancés par les journaux politiques et autres, peut-être dans des buts de spéculation peu avouables, relativement à l'exploitation industrielle de cette synthèse. Nous croyons très-probable que l'acide nitrophénylpropiolique s'introduira dans l'industrie des toiles peintes, où il permettra de réaliser des genres nouveaux, mais nous sommes convaincus que *jamais* l'indigotine artificielle ne remplacera le produit naturel pour la teinture en cuve et, probablement pas non plus, pour la préparation des carmins. L'indigotine, dans l'indigo naturel, est peu coûteuse ; elle revient à 25 ou 30 francs le kilogramme au maximum, et ce prix est susceptible de baisser considérablement si la culture des indigofera est améliorée.

La marge laissée au produit artificiel est donc bien étroite, et les conditions de lutte sont bien autrement favorables au produit naturel, que dans la bataille mémorable entre la garance et l'alizarine artificielle. Nous craignons qu'il n'en soit un peu comme avec l'orcine ; la belle synthèse de MM. Vogt et Henninger n'a jamais reçu d'application industrielle importante, à cause du prix peu élevé de l'orcine des lichens. Il est vrai que, dans ce cas, les lichens contiennent encore d'autres matières colorables, et que l'orcéine faite avec l'orcine synthétique diffère de l'orseille naturelle, mais pour l'indigo non plus il n'est pas démontré que les colorants qui accompagnent le bleu ne jouent un certain rôle dans la teinture en cuve.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Philosophical Magazine*, [4], t. X, p. 73; t. XV, p. 29; t. XVII, p. 283. — *Jahresbericht* de Liebig, Kopp et Wœhler, 1855, p. 660; 1858, p. 465.
(2) *Annales de Liebig*, t. CXCV, p. 312.
(3) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. CXII, p. 539. — *Annales de chimie et de physique* [3], t. III, p. 371, 462.
(4) *Journal für praktische Chemie*, t. XIX, p. 358; t. XXII, p. 270; t. XXIV, p. 11.
(5) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXL, p. 1.
(6) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1870, p. 514.
(7) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 1098 et 1192.
(8) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 679.
(9) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877, p. 1262.
(10) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 748.
(11) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 582 et 584. — *Moniteur scientifique*, 1878 p. 1307 et 1308.
(12) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 582 et 1228. — *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1308 et 1309.
(13) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 350.

(14) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 1296; 1879, p. 456. — *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1309, et 1879, p. 1276.
(15) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 2254.
(16) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1875, p. 727.
(17) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 1098 et 1192.
(18) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 1600.
(19) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, suppl. VII, p. 56. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 17.
(20) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 2339.
(21) *Chemical News*, t. XXXVI, p. 269.
(22) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXIV, p. 611. — *Chemical News*, t. XXIII, p. 38.
(23) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, p. 679.
(24) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXIII, p. 121.
(25) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1877, p. 1262.
(26) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 558.
(27) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 459 et 1313.
(28) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1875, p. 336 et 722.
(29) *Journal für praktische Chemie*, t. XVII, p. 124.
(30) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1870, p. 885, et 1876, p. 1422.
(31) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1870, p. 514.
(32) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 1296, et 1879, p. 456. — *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1309, et 1879, p. 1276.
(33) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 582 et 1228. — *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1308 et 1309.
(34) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 350.
(35) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 2259.
(36) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXIII, p. 125.
(37) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 310.

RECHERCHES SUR LES AFFINITÉS DU CARBONE

I. — Transformation de l'acide chlorocarbonique en acide formique.

Par M. A. Geuther (1).

L'auteur se propose de rechercher si les quatre affinités du carbone sont équivalentes et si les affinités qui agissent dans la formation de l'oxyde de carbone d'un côté, de l'acide carbonique de l'autre, jouent absolument le même rôle. Il est évident que ces questions présentent un très-grand intérêt théorique.

En partant de l'éther chloroxycarbonique, on peut substituer au chlore de l'hydrogène et obtenir de l'éther formique qui donne, par saponification, l'acide formique ordinaire.

La réaction s'effectue à l'aide d'une quantité théorique d'amalgame de sodium à 3 pour 100 ; elle marche d'autant mieux qu'on opère plus lentement à une basse température. On peut facilement arriver à 50 pour 100 du rendement théorique donné par l'équation :

$$CO\begin{cases}Cl\\OC^2H^5\end{cases} + H^2 = HCl + CO\begin{cases}H\\OC^2H^5\end{cases}$$

II. — Sur quelques nouveaux éthers carboniques.

Par M. B. Rose (2).

L'auteur a préparé quelques nouveaux éthers chlorocarboniques et revu les indications d'autres savants sur ces éthers. Il a ensuite étudié d'une manière approfondie les éthers

(1) *Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 223.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 227.

mixtes préparés d'après deux différents procédés, pour rechercher si les deux affinités du carbone qui sont reliées aux deux atomes de chlore dans l'oxychlorure de carbone, jouent le même rôle.

Si, par exemple, on part du chlorocarbonate de méthyle :

$$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OCH^3 \end{array}\right.$$

et qu'on remplace le chlore par le groupe OC^2H^5, on obtiendra l'éther mixte :

$$CO\left\langle \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OCH^3 \end{array}\right.$$

Si, au contraire, c'est le chlorocarbonate d'éthyle qui est le point de départ, on obtiendra, en substituant le chlore par OCH^3, l'éther mixte :

$$CO\left\langle \begin{array}{l} OCH^3 \\ OC^2H^5 \end{array}\right.$$

qui sera différent du premier si les deux affinités en question sont différentes, tandis que les deux éthers préparés de produits différents seront identiques si les deux affinités de carbone CO... jouent absolument le même rôle.

Hâtons-nous de dire que, d'après les recherches de M. Rose, c'est la première hypothèse qui est la seule vraie. Dans *tous les cas* étudiés par l'auteur, les éthers mixtes, préparés par deux procédés différents, ont été trouvés identiques.

Les éthers chlorocarboniques se préparent en faisant agir le chlorure de carboxyle $COCl^2$ sur les alcools en excès; on lave tout de suite, après l'interruption du courant de $COCl^2$, à l'eau, pour empêcher la formation d'éthers neutres.

L'auteur a remarqué, en outre, que la stabilité de ces corps augmente avec leur poids moléculaire ; ainsi le chlorocarbonate de méthyle est le moins stable de tous ces éthers ; il se décompose déjà par ébullition avec de l'eau.

$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OCH^3 \end{array}\right.$	bout à	71°.4 (corr.);	poids spéc.	1.236 à 15 degrés.
$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^5 \end{array}\right.$	—	94°.96	—	
$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OC^3H^7 \end{array}\right.$	—	115°.2	—	1.094 à 15 degrés.
$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OC^4H^9 \end{array}\right.$	(iso.)	128°.8	—	1.053 à 15 degrés.
$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OC^5H^{11} \end{array}\right.$	—	154°.3	—	1.032 à 15 degrés.

En partant des éthers chlorocarboniques on arrive, par l'action prolongée des alcools ou des chlorates alcalins aux éthers carboniques neutres et, suivant que l'on se sert de l'alcool contenant le même groupe ou un groupe hydrocarburé différent de celui contenu dans l'éther chloré, on arrive aux éthers carboniques simples ou mixtes :

$$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OC^3H^7 \end{array}\right. + C^3H^7OH = CO\left\langle \begin{array}{l} OC^3H^7 \\ OC^3H^7 \end{array}\right. + HCl$$

$$CO\left\langle \begin{array}{l} Cl \\ OC^3H^7 \end{array}\right. + C^2H^5OH = CO\left\langle \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^3H^2 \end{array}\right. + HCl$$

Les alcools donnent en général de meilleurs rendements que les alcoolates et l'auteur a remarqué, entre autres, ce fait intéressant que les alcools à poids moléculaires élevés jouissent de la propriété singulière de décomposer les éthers mixtes à radicaux hydrocarbonés inférieurs ; ainsi, en chauffant pendant deux jours à 100 degrés de l'éther méthylpropylcarbonique avec de l'alcool propylique, il se forme de l'alcool méthylique et de l'éther propylcarbonique.

La présence d'un peu d'acide chlorhydrique facilite énormément la réaction. Pour pouvoir préparer par exemple de l'éther éthylbutyrique au moyen de l'éther chloroéthylcarbonique, on ne peut pas le soumettre à l'action de l'alcool butylique à chaud, car celui-ci, tout en déplaçant d'abord le chlore, agit ensuite en éloignant le reste éthylique qui est remplacé par le butyle :

$$1.\quad CO\left\langle\begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. + C^4H^9 - OH = HCl + CO\left\langle\begin{matrix} OC^4H^9 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.$$

$$2.\quad CO\left\langle\begin{matrix} OC^4H^9 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. + C^4H^9 - OH = C^2H^5OH + CO\left\langle\begin{matrix} OC^4H^9 \\ OC^4H^9 \end{matrix}\right.$$

Il est de toute nécessité d'opérer lentement et à une basse température. A une température de 0 + 6 degrés à 0 + 8 degrés, quatre semaines sont nécessaires pour que la réaction soit complète ; on arrive ainsi à un rendement de 50 pour 100 de celui prévu par la théorie.

Il est évident qu'on peut obtenir le même éther mixte en faisant agir sur l'alcool méthylique, sur l'éther chlorobutylcarbonique les alcools inférieurs étant sans action sur les radicaux hydrocarburés plus riches en carbone. Nous donnons, dans le tableau suivant, les constantes pour les éthers carboniques simples et mixtes :

	Point d'ébullition.	Poids spécifique.	Indice de réfraction.
$CO\left\langle\begin{matrix} OCH^3 \\ OCH^3 \end{matrix}\right.$	90°.6 fond à + 0°.5.	1,065 à 17 degrés.	1.3748 à 23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OC^3H^7 \\ OC^3H^7 \end{matrix}\right.$	168°.2	0.949 à 17 —	1.3980 à 22-23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OC^4H^9 \\ OC^4H^9 \end{matrix}\right.$ (iso.)	190°.3	0.919 à 15 —	1.4048 à 22-23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OC^5H^{11} \\ OC^5H^{11} \end{matrix}\right.$	228°.7	0.912 à 15 —	1.4153 à 22-23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OCH^3 \end{matrix}\right.$	109°.2 se solidifie à — 16° fond à 14°.5.	1.002 à 27 —	1.377 à 22-23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OCH^3 \\ OC^3H^7 \end{matrix}\right.$	130°.8	0.978 à 27 —	1.387 à 22-23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OCH^3 \\ OC^4H^9 \end{matrix}\right.$	143°.6	0.951 à 27 —	1.392 à 22-25
$CO\left\langle\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^4H^9 \end{matrix}\right.$	160°.1	0.931 à 27 —	1.397 à 22-23°
$CO\left\langle\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^5H^{11} \end{matrix}\right.$	182°.3	0.924 à 27 —	1.405 à 22-23°

ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ÉTHERS CARBONIQUES

D'après Geuther, le pentachlorure de phosphore décompose l'éther éthylcarbonique en donnant du chlorure d'éthyle et de l'éther chlorocarbonique à côté d'oxychlorure de phosphore :

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + PCl^5 = POCl^3 + C^2H^5 - Cl + CO\left\langle\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

L'auteur a répété l'expérience de Genther avec des éthers mixtes et a trouvé que c'est toujours le reste hydrocarboné le plus simple qui est enlevé par le pentachlorure à l'état de chlorure alcoolique. Ainsi, en chauffant pendant deux jours au bain-marie de l'éther éthylisoamylcarbonique avec un peu plus que la quantité théorique de pentachlorure de phosphore, on obtient de l'éther chloroamylcarbonique avec dégagement de chlorure d'éthyle :

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC^5H^{11}\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + PCl^5 = POCl^3 + C^2H^5Cl + CO\left\langle\begin{matrix}OC^5H^{11}\\Cl\end{matrix}\right.$$

Ces faits s'accordent avec ceux observés précédemment, à propos de l'action des alcools, où il a été démontré que les restes hydrocarbonés se détachent d'autant plus difficilement de la molécule que leur composition est plus complexe.

ÉTHERS DE L'ACIDE CARBONIQUE TÉTRABASIQUE

L'éther orthocarbonique a été préparé pour la première fois par Basset (1). L'auteur a trouvé que la meilleure manière de préparer ce corps consiste à verser peu à peu, en agitant continuellement, une solution d'alcoolate de sodium dans une solution alcoolique préalablement chauffée de chloropicrine :

$$\begin{matrix}CCl^3\\|\\NO^2\end{matrix} + 4C^2H^5ONa = 3NaCl + NaNO^2 + C(OC^2H^5)^4$$

On obtient 30 pour 100 du rendement théorique.

L'auteur a préparé ainsi les éthers propylique et butylique, qui sont plus stables que le composé éthylique correspondant.

$C(OC^2H^5)^4$ bout à 160 degrés.		
$C(OC^3H^7)^4$ —	224°.2.	Densité : 0.911 à 8 degrés.
$C(OC^4H^9)^4$ —	244°.9.	— 0.900 à 8 —

Il se forme toujours à côté une certaine quantité d'éthers bibasiques.

Tous les essais entrepris dans le but de préparer l'orthocarbonate méthylique ont échoué. Il paraît que ce corps ne peut exister à l'état libre sans se décomposer immédiatement en anhydride carbonique et oxyde méthylique :

$$C\left\{\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\\OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right. = 2\left\{O(CH^3)^2\right\} + CO^2$$

Le résultat le plus important des travaux très-complets de M. Rœse est la démonstration de l'équivalence des quatre affinités du carbone mise en doute souvent par plusieurs savants, notamment par M. Kolbe. A la même époque que M. Rœse, un autre chimiste, M. Schreiner, à Tubingue, s'est occupé de la même question et est arrivé à des résultats très-différents.

D'après M. Schreiner (2), en faisant agir sur l'éther méthylchlorocarbonique l'éthylate de sodium, on obtient un corps différent de celui produit en employant l'éther éthylchlorocarbonique et le méthylate de sodium.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XXII, p. 353.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CXXXII, p. 54.

D'autre part, en traitant l'éther éthylamidoformique :

$$C^2H^5 - NH - CO - O - C^2H^5$$

par la méthylamine, Schreiner obtient une urée méthyléthylique :

$$C^2H^5 - NH - CO - OC^2H^5 + CH^3 - NH^2 = C^2H^5OH$$
$$+ C^2H^5 - NH - CO - NH - CH^3$$

différente de celle qu'on prépare au moyen de l'éther méthylamidoformique et de l'éthylamine :

$$CH^3 - NH - CO - OC^2H^5 + C^2H^5NH^2 = C^2H^5OH$$
$$+ CH^3 - NH - CO - NH - C^2H^5$$

Comme on a pu le voir, les beaux travaux de Rœse contredisent absolument une partie de ceux de Schreiner qui, du reste, s'est limité à la préparation d'un seul éther carbonique mixte, tandis que les recherches de Rœse portent sur un grand nombre de ces corps dont il a pu toujours constater la complète identité. Il est probable que les différences observées par Schreiner dans les deux urées substituées, sont dues à des causes analogues et que ces deux corps ne forment qu'une seule espèce chimique distincte. G. de Bechi.

SUR L'INULINE

Par M. Henri Kiliani (1).

(Analyse, par M. G. de Bechi.)

Préparée pour la première fois par V. Rose (2), au moyen des racines de l'*inula helenium*, l'inuline a été depuis l'objet de nombreuses recherches de la part de plusieurs savants. L'auteur s'est proposé, dans son travail, de répéter les anciennes recherches, pour en apprécier les résultats, et de déterminer quel est l'hydrate de carbone qui est en rapport chimique le plus étroit avec l'inuline.

Préparation de l'inuline. — On extrait à l'eau bouillante les racines bien lavées du *Dahlia variabilis* et de l'*Inula helenium*, en ayant soin d'ajouter un peu de craie pour neutraliser les acides végétaux. La liqueur, d'un jaune-brun, est congelée au moyen d'un mélange réfrigérant et abandonnée ensuite à la fusion ; il reste un précipité brun que l'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on traite comme précédemment après filtration. Cette opération, répétée jusqu'à ce que les eaux-mères s'écoulent incolores, finit par donner de l'inuline qui ne contient plus que des traces de lévulose, produite par l'action de l'eau sur l'inuline et qu'on enlève de la manière suivante :

La dernière masse pâteuse obtenue est traitée à plusieurs reprises avec de l'alcool étendu, puis avec de l'alcool à 93 pour 100, jusqu'à ce qu'un essai, dissous dans la potasse, ne réduise plus la liqueur de Fehling. Finalement, l'inuline ainsi obtenue est lavée encore une fois avec un mélange d'alcool et d'éther et séchée dans le vide sur l'acide sulfurique.

Propriétés. — L'inuline est une poudre d'un blanc éclatant, ressemblant à l'amidon. Au microscope, elle se présente sous forme d'un amas de petits globules.

Elle est tout à fait insoluble dans l'alcool absolu, très-peu soluble dans l'alcool dilué ainsi que dans l'eau froide; l'eau chaude en dissout de très-grandes quantités; l'alcool

---

(1) *Annalen der Chemie*, t. CCV, p.145.

(2) Gehlen'su. Allg. *Journal der Chemie*, 1804, p. 217.

la précipite de ses solutions aqueuses. Quant à l'inuline gommeuse, obtenue déjà par plusieurs chimistes, elle semble être constituée par un produit fortement aqueux.

Le poids spécifique trouvé par l'auteur est 1.3491. Il est notablement inférieur aux données d'autres expérimentateurs (1.465).

Le pouvoir rotatoire attribué à l'inuline varie suivant les différents savants qui l'ont déterminé, probablement à cause de la difficulté de se procurer des solutions d'inuline absolument exemptes de sucre. L'auteur trouve — 34°.6′ en opérant à froid, de manière à éviter autant que possible la formation de sucre.

Composition de l'inuline. — On a proposé trois formules différentes pour l'inuline.

Muller (1), Dubrunfaut (2) et Dragendorff (3) lui attribuent la composition :

$$C^6H^{10}O^5$$

Parnell (4) et Crookewit (5) adoptèrent la formule :

$$C^{24}H^{42}O^{21}\ (= 4C^6H^{10}O^5 + H^2H^3O)$$

pour l'inuline de Dahlia et pour l'inuline de l'Inula.

Crookewit écrit sa formule :

$$C^{48}H^{82}O^{41} = (8C^6H^{10}O^5 + H^2O)$$

L'auteur a prouvé par des recherches analytiques, que l'inuline séchée sur l'acide sulfurique ne présente pas une composition constante, qui peut, du reste, très-facilement s'obtenir en la séchant à 100 degrés. Ainsi préparée, elle donne à l'analyse élémentaire en moyenne 43.78 pour 100 de C et 6.56 pour 100 de H, ce qui s'accorde le mieux avec la formule $C^{36}H^{62}O^{31}$, qui exige 43.63 pour 100 C et 6.26 pour 100 H.

Ainsi que l'a fait remarquer Dragendorff, l'inuline, très-purifiée, renferme toujours des traces d'azote, de substances inorganiques. L'auteur ne peut que confirmer ces résultats et affirme qu'il n'a pu, contrairement à l'opinion de Dragendorff, débarrasser complètement l'inuline de ces impuretés. La teneur en azote a varié entre 0.04-0.10 pour 100 et celle des cendres de 0.03 à 0.05 pour 100.

On trouve, par un calcul fort simple dû à Liebig, que l'inuline contenant 0.1 pour 100 d'azote, contient cet azote dans 0.61 pour 100 de matière protéique. Les résultats provenant de l'analyse élémentaire n'en sont donc modifiés que fort peu, et l'on peut considérer la formule :

$$C^{36}H^{62}O^{31}\ (= 6C^6H^{10}O^5 + H^2O)$$

comme exprimant la véritable composition de l'inuline pure.

Transformation en lévulose. — Pour transformer l'inuline en lévulose, il ne suffit pas, comme le prétend Crookewit, de la faire simplement bouillir avec de l'eau, il est nécessaire d'opérer la décomposition à 100 degrés et en vase clos. On obtient ainsi un sucre incristallisable, ayant pour composition $C^6H^{12}O^6$, identique avec la lévulose obtenue par Dubrunfaut avec le sucre interverti (6).

Ce sucre forme un composé calcaire difficilement soluble, qui donne ensuite un acide analogue à l'acide glucique. Il réduit à froid la liqueur de Fehling et entre facilement en fermentation. Le pouvoir rotatoire de la lévulose a été déterminé par l'auteur au moyen du polaristrobomètre de Wild, avec la lumière sodique, ainsi la valeur de $[\alpha]_D$ est : — 93.72 degrés à 14 degrés et — 92.49 degrés à 13 degrés. De là on peut déduire la valeur de $[\alpha]_J$ = — 105.8 degrés dans le premier cas, à — 104.4 degrés dans le second. La trans-

(1) *Annalen der Chemie*, t. XXVIII, p. 278.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XLII, p. 803.
(3) *Jahresber. für Chemie*, 1869, p. 747.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIX, p. 213.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLV, p. 184.
(6) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XLII, p. 902.

formation de l'inuline, en sucre, a lieu beaucoup plus rapidement, si au lieu de se servir d'eau pure on emploie les acides dilués. La réaction a alors déjà lieu à froid.

OXYDATION PAR L'ACIDE NITRIQUE

Les résultats obtenus par différents auteurs à ce sujet s'écartent considérablement les uns des autres. Ainsi, V. Rose prétend avoir obtenu, au moyen de l'acide nitrique dilué, les acides oxalique, malique et acétique. sans trace d'acide mucique.

Dragendorff obtint, comme produit principal, de l'acide oxalique, à côté d'une petite quantité d'acide saccharique. Homemann (1), qui soumit à l'oxydation de la lévulose pure, qui est évidemment le premier produit formé par l'action de l'acide azotique dilué sur l'inuline, a obtenu de l'acide racémique.

D'après les recherches de l'auteur, l'inuline est transformée par l'acide azotique dilué, en acides formique, oxalique, racémique, glycolique et, probablement aussi, glyoxy² liques.

Premier essai. — On chauffe 71 grammes d'inuline pure et parfaitement sèche, avec 213 grammes d'acide nitrique à 1.2, pendant huit jours au bain-marie à 60 degrés. La réaction, qui est au commencement très-énergique, se modère peu à peu et le liquide finit par se colorer en brun-rouge ; on y ajoute encore 60 grammes d'acide nitrique et on chauffe pendant trois jours.

Au bout de ce temps, la quantité d'acide oxalique formée est si grande qu'il cristallise abondamment pendant le refroidissement de la liqueur. Une partie du liquide, traitée par le carbonate de potassium en quantité approximativement suffisante pour saturer l'acide nitrique, et dilué avec le double de son volume d'eau, a été soumi à la distillation. Le liquide distillé, à odeur nitreuse, réduit une solution argentique ammoniacale ; neutralisé par le carbonate de sodium, il transforme à chaud le bichlorure de mercure en calomel et présente, en un mot, tous les caractères de l'acide formique. Le reste du liquide distillé, neutralisé avec du carbonate de sodium et évaporé à siccité, ne donne pas la réaction du cacodyle avec la potasse et l'acide arsénieux, ce qui indique l'absence totale d'acide acétique, contrairement aux assertions de Rose.

Le liquide primitif, oxydé, traité par le carbonate de calcium jusqu'à ce qu'un essai filtré ne donne plus de précipité avec le chlorure de calcium, donne un corps insoluble que l'analyse démontre être de l'oxalate de calcium.

Le liquide filtré, traité à chaud par un excès de carbonate de calcium laisse déposer, après filtration, des cristaux d'un sel de calcium très-peu solubles que l'on peut décomposer par l'acide sulfurique après addition d'alcool ; on filtre, précipite le léger excès d'acide sulfurique après addition d'alcool ; on filtre, précipite le léger excès d'acide sulfurique par la baryte caustique, filtre de nouveau, et on obtient finalement par évaporation de la liqueur l'acide libre, sous forme de cristaux incolores ne déviant pas la lumière polarisée et qui donnent à l'analyse des résultats s'accordant avec la composition de l'acide racémique. Les eaux-mères n'ayant donné par évaporation successive que des masses cristallines sèches, il ne peut être question de la présence de l'acide saccharique.

L'eau-mère de la dernière cristallisation du racémate de calcium ne donnant plus de cristaux après une nouvelle concentration, il se forme, lorsqu'on la verse dans le double de son volume d'alcool, un précipité jaune volumineux, soluble dans l'eau chaude. La solution, convenablement refroidie, laisse déposer des flocons blancs qui, d'après leurs propriétés et les résultats analytiques, sont constitués par du glycolate de calcium souillé par un peu de glyoxylate.

Ce dernier se trouvant en trop petite quantité pour pouvoir être isolé, on l'élimine par ébullition avec un lait de chaux et on précipite l'excès de chaux par l'acide carbonique. On obtient ainsi de fines aiguilles soyeuses, constituées par du glycolate pur.

---

(1) *Journal für praktisches Chemie*, t. LXXXIX, p. 283.

Dans l'opération qui vient d'être décrite, l'auteur a obtenu à peu près 25 grammes d'oxalate, 4 grammes de racémate et 20 grammes de glycolate de calcium.

L'auteur, n'ayant jamais obtenu d'acide saccharique, a répété en les variant les expériences de Dragendorff sans toutefois pouvoir obtenir ce dernier corps, qui ne paraît donc pas se produire par l'oxydation de l'inuline au moyen de l'acide azotique.

OXYDATION DE LA DEXTROSE PAR L'ACIDE NITRIQUE DILUÉ

D'après Liebig (1), la dextrose donne par oxydation quelques centièmes d'acide saccharique, mais pas d'acide tartrique.

Homemann (2) indique dans ces conditions la formation d'acide tartrique droit, mais pas d'acide racémique.

L'auteur a opéré de la manière suivante : on chauffe 53 grammes de glucose pure avec 160 grammes d'acide nitrique à 1.2, pendant douze heures à 40 degrés, cinquante-neuf heures à 50 degrés, et neuf heures à 60 degrés. Le dégagement gazeux est faible et finit par cesser presque complètement. Une partie du liquide, saturée par du carbonate de sodium et distillée, donne les réactions de l'acide formique, quoique très-faiblement. L'autre partie, traitée par le carbonate de calcium jusqu'à ce qu'un essai filtré ne donne plus de précipité avec le chlorure de calcium, donne de l'oxalate de calcium pur. Le liquide séparé de l'oxalate de calcium, bouilli avec du carbonate de calcium en excès, donne une solution de laquelle se déposent par le refroidissement des sphères microscopiques, fortement colorées et très-réfringentes d'un sel de calcium, qui transformé en sel de potassium par l'action successive de l'acide oxalique et du carbonate de potassium, se présente sous forme d'aiguilles dures, brillantes et anhydres qui sont constituées par du saccharate acide de potassium.

Les eaux-mères du saccharate de calcium ne donnent ni glycolate, ni racémate, ni tartrate de ce métal; ces acides ne paraissent donc pas se former par l'oxydation de la dextrose. Avec la quantité indiquée de glucose, l'auteur a obtenu 6gr.8 d'oxalate de calcium et 35 grammes de saccharate.

ACTION DU BROME ET DE L'OXYDE D'ARGENT SUR L'INULINE ET LA LÉVULOSE

L'action des halogènes sur différents hydrates de carbone a été étudiée par Hlasivetz (3), Barth (4), Habermann (5) et Colley (6).

La seule indication se rapportant directement à l'inuline est donnée par Payen, qui dit « qu'une solution aqueuse d'inuline n'est pas précipitée par le chlore. »

L'auteur a étudié l'action du brome sur l'inuline de la manière suivante :

Une dissolution de 1 partie d'inuline dans 10 parties d'eau est additionnée à froid de 2 $^1/_2$ parties de brome et abandonnée à elle-même en vase clos pendant cinq à six mois. Le brome disparaît en grande partie, on chasse l'excès en chauffant légèrement au bain-marie, dans un courant d'acide carbonique. Le liquide, traité à l'éther, donne un extrait liquide, brun, très-acide, contenant de l'acide oxalique et du bromoforme; en chauffant légèrement la liqueur mère d'où l'éther n'extrait plus rien, avec de l'oxyde d'argent, l'auteur a obtenu de l'acide glycolique, le même acide obtenu par Hlasivetz et Habermann en traitant la lévulose par le chlore et l'oxyde d'argent. L'inuline se transformant très-facilement en lévulose sous l'influence des acides dilués, l'acide bromhydrique

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXIII, p. 9.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIX, p. 304.
(3) *Annalen der Chemie*, t. CXIX, p. 281.
(4) *Annalen der Chemie*, t. CXXII, p. 96.
(5) *Annalen der Chemie*, t. CLV, p. 120; t. CLXII, p. 297; t. CLXXII, p. 11.
(6) *Annales de chimie et de physique*, 4], t. XXI, p. 363.

formé dans la réaction la transforme en grande partie en lévulose; et, en effet, l'auteur prouve par des recherches directes, effectuées de la même manière, seulement en remplaçant l'inuline par la lévulose, que ce dernier corps donne exactement les mêmes produits que l'inuline. Ces expériences démontrent, en outre, que le brome ne joue aucun rôle dans la production de l'acide glycolique au moyen de l'inuline et de la lévulose, car si on n'ajoute que la quantité d'oxyde d'argent nécessaire pour précipiter l'acide bromhydrique formé, on n'obtient que des traces d'acide glycolique, tandis qu'il se forme abondamment avec dégagement d'acide carbonique, si on chauffe de la lévulose avec de l'oxyde d'argent au bain-marie. L'action du brome peut donc se résumer de la manière suivante : le brome en vase clos oxyde lentement l'inuline, avec production d'acides carbonique, oxalique et de bromoforme, l'acide bromhydrique formé dans la réaction transforme le reste de l'inuline en lévulose, qui donne de son côté, par l'action successive du brome, les mêmes produits que l'inuline. Lorsque le brome a disparu, le liquide contient encore la majeure partie de la lévulose inaltérée, qui donne ensuite de l'acide glycolique chauffée avec de l'oxyde d'argent.

L'auteur a essayé d'obtenir l'acide glycolique par l'action directe de l'oxyde d'argent sur l'inuline, mais n'a obtenu que de très-petites quantités de produit; pour obtenir un meilleur rendement, il semble nécessaire de transformer d'abord l'inuline en lévulose, qui est le corps qui paraît pouvoir donner de l'acide glycolique.

ACTION DU BROME ET DE L'OXYDE L'ARGENT SUR LA DEXTROSE

Une dissolution de 25 grammes de glucose anhydre dans 175 centimètres cubes d'eau, traitée par 67 grammes de brome, donne lieu déjà au bout de six heures à la disparition de ce dernier corps. Le liquide débarrassé du brome libre et agité avec de l'éther, ne donne qu'une très-petite quantité d'une huile brunâtre, mais pas d'acide oxalique. Le liquide restant, traité successivement par l'oxyde d'argent et par l'hydrogène sulfuré, pour enlever l'acide bromhydrique formé et l'argent qui peut entrer en dissolution, ne donna pas d'acide glycolique par traitement à l'éther. En revanche, en neutralisant au carbonate de calcium, on obtient par concentration de la solution, du glucinate de calcium en quantité considérable. Les solutions très-concentrées de ce sel se solidifient à froid sous forme d'une masse spongieuse, cristalline, à forme de choux-fleurs. On peut admettre que l'acide glucique se forme par l'action du brome sur le sucre lui-même, ou par celle de l'oxyde d'argent sur le sucre non attaqués par le brome, d'après les équations suivantes :

$$(1)\quad C^6H^{12}O^6 + H^2O + Br^2 = C^6H^{12}O^7 + 2HBr$$
$$(2)\quad C^6H^{12}O^6 + Ag^2O + C^6H^{12}O^7 + Ag^2$$

Car, en effet, on peut de la solution primitive débarrassée de l'excès de brome libre, précipiter à froid avec le nitrate d'argent la totalité du brome, à l'état de bromure d'argent, ce qui prouve qu'il ne se forme pas intermédiairement à la production d'acide glucique, un dérivé bromé du sucre.

L'expérience démontre que la première interprétation de la réaction est la vraie. En effet, si on traite une solution de glucose par le brome et qu'on ajoute de l'oxyde d'argent jusqu'à ce qu'un essai filtré ne montre la présence que de traces de ce métal, on trouve qu'il s'est formé pourtant des quantités notables d'acide glucique, évidemment, cette fois, par la seule action du brome.

Si au lieu de faire agir sur 1 partie de dextrose 2.6 de brome, on emploie quantités égales des deux corps, le brome disparaît au bout d'une heure (le rapport 1 : 2.6 Br avait été pris pour opérer dans les mêmes conditions que pour la lévulose) et on peut extraire du liquide le glucinate de calcium, comme il a été indiqué ci-dessus.

ACTION DE L'OXYDE D'ARGENT SUR LA DEXTROSE

On traite 3 grammes de dextrose en dissolution dans 35 centimètres cube d'eau, par 25 grammes d'oxyde d'argent. En chauffant au bain-marie pendant un heure, l'oxyde est réduit complètement avec dégagement abondant d'acide carbonique; on précipite l'argent de la solution par l'hydrogène sulfuré et on fait bouillir l'acide libre ainsi obtenu avec du carbonate de calcium; on obtient des cristaux de glycolate de calcium. L'acide glycolique formé est peut-être un produit secondaire, résultant de l'oxydation de l'acide glucique, qui, traité par de l'oxyde d'argent, donne déjà à 30 degrés, ainsi que l'auteur s'en est assuré, de l'acide glycolique et de l'acide oxalique.

L'auteur a étudié encore l'action des réactifs suivants sur l'inuline :

1° En distillant l'inuline avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, on obtient des huiles iodées qui ne présentent pas de composition constante, mais pas d'hydrocarbures. Il reste dans la cornue de grandes quantités d'une résine noire. La lévulose se comporte d'une manière identique.

2° L'amalgame de sodium est sans action sur l'inuline.

3° L'inuline pure ne réduit pas la liqueur de Fehling, ni les chlorures de mercure et de platine; elle réduit facilement une solution argentique ammoniacale et à chaud le chlorure d'or.

4° En chauffant en vase clos pendant trente heures, à 150 degrés, 1 partie d'inuline avec 3 parties d'hydrate de baryum et 6 parties d'eau, il se forme une quantité considérable d'acide lactique de fermentation, mais pas d'autres acides.

5° L'invertine préparée d'après la méthode de Barth (1) ne transforme l'inuline en lévulose ni à la température ordinaire, ni à 40 degrés.

En récapitulant brièvement le travail de l'auteur, on arrive aux résultats suivants :

L'inuline est un anhydride de la lévulose, et toutes les fois qu'on opère en présence d'acides dilués, ou qu'on chauffe longtemps avec de l'eau, ce n'est plus à l'inuline qu'on a affaire, mais à son hydrate, la lévulose. Il est donc naturel que ces deux corps donnent les mêmes produits dans un grand nombre de réactions.

L'inuline diffère de la lévulose par le manque des propriétés caractéristiques des sucres. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne fermente pas; en outre, elle ne fixe pas d'hydrogène.

A l'hydrate de l'inuline, c'est-à-dire à la lévulose, correspond la dextrose, qui donne par oxydation avec l'acide nitrique, ou le brome et l'eau, des produits dont la molécule contient encore 6 atomes de carbone : acides saccharique et glucique; tandis que la lévulose donne immédiatement naissance à des corps à molécule plus simple : acides glycolique, oxalique.

On peut, d'après cela, admettre que la dextrose est l'aldéhyde et la lévulose une acétone de la mannite.

Les deux sucres donnent par oxydation, au moyen de l'oxyde d'argent, de l'acide glycolique, mais il est fort probable qu'il se forme d'abord de l'acide glucique, qui est oxydé ensuite à l'état d'acides glycolique et carbonique.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XI, p. 474.

L'EAU ET L'AIR

SIX leçons professées devant un jeune auditoire.

Par M. le docteur John Tyndall,

Professeur de physique à l'Institution royale de la Grande-Bretagne.

LEÇON III.

Il m'est indispensable que vous puissiez associer à tous les termes que j'emploie dans ces leçons un sens parfaitement défini. Lorsque je parle de choses scientifiques, il faut que vous puissiez vous représenter dans l'esprit une image de ce que je vous dis. Or, il est plusieurs termes que je dois employer à mon grand déplaisir, et j'ai, par conséquent, le devoir de vous expliquer aussi clairement et aussi exactement que je pourrai leur véritable signification.

Après avoir longuement réfléchi et expérimenté, les physiciens sont venus à conclure que tous les corps sont composés de parties qu'on dit être les plus *petites*. Un ancien philosophe et poète avait coutume de les appeler *les premiers commencements*. Je dis que tous les corps sont composés de ces parties excessivement petites,—les plus petites en lesquelles un corps puisse être divisé. Bien qu'elles dépassent la portée de tous les microscopes, nous les voyons avec l'œil de l'esprit si nous ne pouvons les percevoir avec celui du corps. On appelle ces parties *atomes*. Je vais avoir immédiatement dans cette cloche une collection d'atomes de gaz oxygène que j'y verserai de ce flacon. Les atomes rempliront la cloche. Mon préparateur ouvre le flacon pour laisser sortir l'oxygène, et la cloche, tournée l'orifice en haut, comme vous le voyez, se remplit rapidement du gaz qui y tombe parce qu'il est un peu plus lourd que l'air. J'allume ensuite un morceau de bois, je le plonge dans le gaz, et il en résulte que sa combustion est rendue plus active.

Si je plonge ce petit morceau de bois incandescent dans la cloche, vous le voyez aussitôt s'enflammer. L'oxygène a le pouvoir de produire cette combustion.

Maintenant je vais prendre une autre cloche contenant une collection d'atomes d'un autre gaz (si je puis parler ainsi). Ce gaz est de l'hydrogène. Je prends la cloche destinée à recevoir le gaz et je la tiens, son ouverture en bas, parce que le gaz étant beaucoup plus léger que l'air montera dans le vase, comme le fait un corps léger dans l'eau, et le remplira rapidement.

Le gaz est en train de s'introduire dans la cloche, et je sais qu'il déplacera l'air en entrant. (*La cloche une fois remplie, l'hydrogène est allumé.*) En appliquant une lumière, vous remarquez que le corps que j'ai recueilli est un gaz combustible qui brûle avec flamme, comme vous le voyez. Si vous vous trouviez près de la cloche, vous vous apercevriez qu'elle est couverte d'humidité. Que se passe-t-il donc quand cette flamme est produite? En fait, l'hydrogène brûle dans l'oxygène de l'air. Et quel est le résultat de l'union de l'oxygène avec l'hydrogène? Le résultat de leur union est la production de notre substance familière, l'eau; de sorte que cette eau est composée de ces deux substances,—oxygène et hydrogène,—combinées ensemble, comme disent les chimistes, dans des proportions définies. Les atomes de l'hydrogène et ceux de l'oxygène se soudent et forment de petits groupes d'atomes.

Et voici que j'ai à me servir d'un autre terme dont vous devez connaître la signification. La manière dont se fait cette combinaison est celle-ci : deux atomes d'hydrogène font choix d'un atome d'oxygène et s'unissent avec lui, de façon que la particule d'eau la plus petite se compose d'un groupe de trois atomes, dont deux sont de l'hydrogène et un

de l'oxygène. Ce groupe d'atomes a un nom différent des atomes eux-mêmes, on l'appelle une *molécule*. Nous avons donc deux *atomes* d'hydrogène et un *atome* d'oxygène, et leur union produit une *molécule* d'eau. Si nous prenons de l'eau, nous pouvons en tirer ces deux gaz avec la plus grande facilité. Le moyen ordinaire de produire ce gaz hydrogène consiste à verser un peu d'acide sulfurique étendu sur du zinc. Ce dernier corps possède, comme disent les chimistes, un pouvoir d'attraction qu'il exerce sur l'oxygène, et lorsque le liquide acide est versé sur le zinc, celui-ci s'empare de l'oxygène et laisse l'hydrogène se dégager librement. Je verse dans ce vase globulaire (Fig. 16) un peu d'acide sulfurique dilué, et vous voyez sortir du liquide des flots de gaz hydrogène.

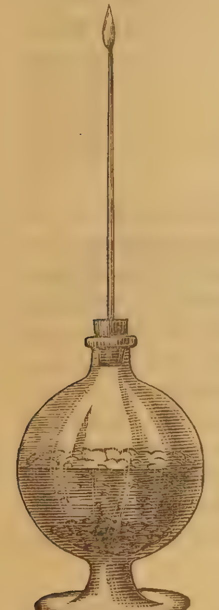


Figure 16.

En appliquant la lumière à l'extrémité du jet qui sort du tube fixé à l'appareil, on peut enflammer le gaz, qui brûle avec une flamme pâle et produisant une douce lumière.

Dans ce cas, nous employons du zinc granulé; c'est-à-dire du zinc divisé en petits morceaux, afin de permettre à l'acide d'agir plus aisément sur le métal. Les autres métaux agiraient de la même façon. Voici, par exemple, un métal curieux qui a été découvert ici même par le célèbre sir Humphry Davy. Il s'appelle potassium et est extrait de la potasse ordinaire; l'avidité de ce métal pour l'oxygène est si forte, qu'on pourrait, sans aucun doute, le faire brûler même sur la glace; car la glace est, comme vous le savez, un corps solide. Si je mets un petit morceau de ce potassium sur la glace, vous voyez qu'il y brûle. Comment se fait-il qu'il brûle sur cette glace? Il brûle parce qu'il s'empare de l'oxygène de l'eau et laisse l'hydrogène se dégager librement; et cette flamme pourpre qui résulte de cette combustion est due a l'hydrogène libéré qui a été enflammé par la chaleur qu'a produite l'union chimique entre le potassium et l'oxygène.

Il est une autre chose avec laquelle je voudrais, de toute manière, commencer à familiariser vos esprits, et cette chose est la nature de ce qu'on appelle chaleur. Vous voyez que cette chaleur se développe ici par cette combinaison. C'est une idée universellement acceptée de nos jours que cette chose que nous appelons chaleur est un mouvement rapide ou vibration, — un frémissement, pour ainsi dire, — un tremblement des atomes et des molécules des corps. Je vous ai déjà expliqué ce que j'entends par atomes et molécules. Comme je vous le disais, cette opinion sur la nature de la chaleur est généralement admise aujourd'hui, mais il est curieux d'observer, dans le cours de l'histoire, comment cette idée s'est développée et comment les esprits sagaces d'autrefois, et les hommes pénétrants ont trouvé et compris que la chaleur était ce que nous appelons mouvement atomique ou moléculaire.

Au temps d'Isaac Newton, il y eut des hommes qui pensèrent que la chaleur était un mouvement; mais il en exista un, en particulier, d'un très-grand génie, nommé Robert Hookes, qui essaya de fournir à son esprit une image claire et arrêtée de ce qu'on appelle la fluidité, cette condition que nous obtenons lorsque cette substance, la glace, est convertie en eau liquide. L'image de Hookes est si ingénieuse et si saisissante que je n'ai rien de mieux à faire que de vous lire l'exposé de sa conception tel qu'il l'a écrit. Il dit:

« Premièrement, quelle est la cause de la fluidité? Je pense que ce n'est autre chose qu'un certain battement ou choc de la chaleur; car la chaleur n'est autre chose qu'une agitation très-rapide et violente des parties d'un corps (comme je l'ai ailleurs démontré probable); que les parties d'un corps sont, par suite, si détachées les unes des autres, qu'elles peuvent se mouvoir aisément dans tous les sens et devenir fluides. »

C'est ce qui arrive avec les particules de la glace lorsqu'elles sont converties en eau. Il continue:

« Je puis expliquer un peu mon idée par une comparaison grossière; supposons qu'un plat de sable soit posé sur un corps qui est très-agité et secoué par un fort et rapide mou-

vement vibratoire, comme, par exemple, sur la meule supérieure d'un moulin qui tourne très-vivement sur sa meule inférieure lorsque l'appareil est vide, ou bien sur une peau de tambour bien tendue que l'on bat violemment ou très-rapidement avec des baguettes. Par ces moyens, le sable du plat, qui se trouvait auparavant à l'état d'un corps somnolent et inactif, devient un fluide parfait, et l'on n'y a pas plutôt fait un trou avec le doigt, que ce trou se comble immédiatement et que sa place est aussitôt nivelée. On ne peut pas y enfouir un corps léger, comme un morceau de liége, il émerge aussitôt et surnage comme s'il était à la surface; on ne peut pas non plus poser sur ce sable un corps plus lourd que lui, car il y est immédiatement enseveli et tombe au fond. On ne peut pas faire un trou sur un côté du plat, que le sable s'échappe de ce trou jusqu'au niveau de surface. Ce n'est certes pas là une propriété réelle d'un corps fluide, mais c'est une imitation ; elle a été occasionnée purement par la violente agitation du vase contenant, car, par ce moyen, chaque grain de sable acquiert un mouvement de danse ou de vibration, de sorte qu'aucun autre corps plus lourd que le sable ne peut rester à sa surface à moins qu'il ne soit soutenu par d'autres corps adjacents et qu'aucun autre corps plus léger ne peut s'y maintenir au-dessous. »

Vous voyez l'image par la pensée, et j'aime bien, quand je parle à de jeunes élèves, de leur présenter des images claires qui répondent parfaitement aux termes qu'on emploie. Eh bien ! l'image de la fluidité par Hookes satisfait complètement à notre idée de l'état purement liquide. Et maintenant supposons que j'aie un liquide comme celui-ci, avec une surface libre, avec ses molécules et ses atomes qui vibrent à la manière du sable. Il me faut actuellement faire appel à l'œil de l'esprit, car je ne puis montrer ces choses aux yeux du corps, et je suis sûr que chacun de vous me prêtera une attention qui lui permettra de voir mentalement ce que je veux dire. Juste comme dans le cas des rapides de Whirlpool que je vous ai montrés à la dernière leçon, où deux vagues, se joignant, lançaient en l'air la crête de la vague devenue unique, vous pouvez imaginer que les vibrations s'entrechoquent quelquefois à la surface du liquide de manière à projeter dans l'air les molécules de l'eau. Si vous avez saisi cette image, vous comprenez maintenant ce qu'on appelle évaporation.

Les particules des liquides sont détachées par les vibrations produites par la chaleur et elles sont incessamment lancées dans l'atmosphère au-dessus du liquide, et c'est en cela que consiste toute l'évaporation qui réduira tout le liquide en vapeur si on y met un temps suffisant.

Voilà donc l'idée que nous nous faisons de l'évaporation.

Maintenant j'aborde le sujet qui nous a servi de point de départ, — la conversion des eaux de l'Océan en vapeur, vapeur d'où proviennent toutes nos pluies et nos rivières. Mais, me direz-vous, l'eau de l'Océan est salée et celle qui vient des nuages est parfaitement douce et dépourvue de sel. Comment peut-on avoir de l'eau douce avec de l'eau salée? Je vous réponds, très-facilement. Voici, par exemple, un flacon (F, Fig. 17) contenant de la saumure très-concentrée, — concentrée au point que, si vous la faites bouillir un peu de temps au moyen d'une flamme de gaz, vous trouverez au fond du vase une grande quantité de sel qui aura été solidifiée. Nous avons entretenu hier l'ébullition pendant un temps considérable. Nous faisons passer la vapeur qui sort de ce flacon à travers le serpentin qui est placé dans le vase de verre C que vous voyez là. On a entouré ce serpentin d'eau froide, maintenue ainsi avec de la glace. La vapeur s'échappe du flacon rempli d'eau salée, et, après avoir traversé le serpentin réfrigérant, est reçue sous forme d'eau dans cet autre flaçon F. Voilà l'eau fraîche extraite de la saumure ; elle est parfaitement douce, — aussi douce que n'importe quelle eau de source. Cela vous montre que dans le procédé de la distillation, que ce procédé soit produit artificiellement ou par le soleil, on dégage, non pas les molécules du sel, mais seulement celles de l'eau. Et c'est ainsi qu'on retire de l'eau douce de l'Océan.

Figure 17.

Figure 18.

Vous devez également avoir des idées parfaitement nettes de ce qu'on entend par vapeur. Voici un bouilleur B (Fig. 18), nous faisons jaillir au-dessous de lui une flamme pour faire marcher vigoureusement l'ébullition de l'eau, et nous avons à la sortie du jet J — quoi? L'appellerez-vous vapeur d'eau ou vapeur? Si vous appelez ce nuage vapeur d'eau ou vapeur, vous serez dans l'erreur. Ce nuage que vous voyez sortir du bouilleur n'est pas de la vapeur, il est composé de fines particules d'eau. C'est, comme je l'ai exprimé ailleurs, une sorte de poussière d'eau, — des particules d'eau sont finement divisées et précipitées de manière à produire cette apparence. Mais si je prends une flamme et si je

la mets au-dessous du nuage, à une courte distance du jet, le nuage disparaît complètement. Je puis le couper absolument de cette façon au bec même du tuyau, et l'on ne verra plus de nuage. Eh bien! cette chose invisible en laquelle j'ai converti le nuage visible, voilà de la vapeur véritable. La vapeur d'eau est aussi invisible que l'air que vous respirez. Ce nuage que vous voyez est la vapeur d'eau précipitée, comme en ce moment, pour former de l'eau; et c'est ainsi que se forment nos nuages.

Ayez maintenant la patience de me suivre pendant que je vais rechercher minutieusement comment cette vapeur s'élève de l'Océan et découvrir l'agent qui opère dans la production de cette vapeur. Je vous ai cité, dans ma dernière leçon, le nom de sir William Grove, — M. Justice Grove, — et je vous ai dit qu'il avait attentivement étudié l'ébullition de l'eau. Il a fait, il y a plusieurs années, une série d'expériences extrêmement intéressantes sur l'action de la chaleur sur l'eau. Il plaça des morceaux de platine ou de fil de platine portés à une vive incandescence dans de l'eau et trouva que les vibrations atomiques, qui constituent cette chaleur si intense, étaient si violentes qu'elles divisaient par le choc les molécules de l'eau et les réduisaient à leurs atomes constituants d'oxygène et d'hydrogène. Voici un appareil qui vous montrera cette action (Fig. 19). En ce moment, mon préparateur est en train de mettre en ignition, au moyen de l'électricité, la spirale de platine renfermée dans le tube en verre S, en reliant les extrémités de la spirale à une pile électrique. Observez ce qui va arriver. L'eau bout énergiquement dans le flacon F, et sa vapeur passe sur ce fil incandescent. Chacun de vous doit se représenter ici les atomes de la spirale comme vibrant de la façon la plus violente et se mettant en lutte avec les molécules de vapeur qui passent sur elle. Vous devez vous figurer que les vibrations de la spirale incandescente déchirent par le choc ces molécules d'eau et convertissent cette eau en ses atomes constituants d'oxygène et d'hydrogène. Vous remarquez ces bulles qui descendent dans le tube T, montent dans le tube T' et se réunissent dans la partie supérieure de ce tube. Ces bulles que vous voyez ne sont pas des bulles de vapeur d'eau, mais des bulles des gaz mélangés, oxygène et hydrogène, qui sont les constituants de l'eau. Voici les gaz qui se dégagent, et si nous laissons l'opération se continuer une minute ou à peu près nous obtiendrons une certaine quantité de gaz à la partie supérieure du tube.

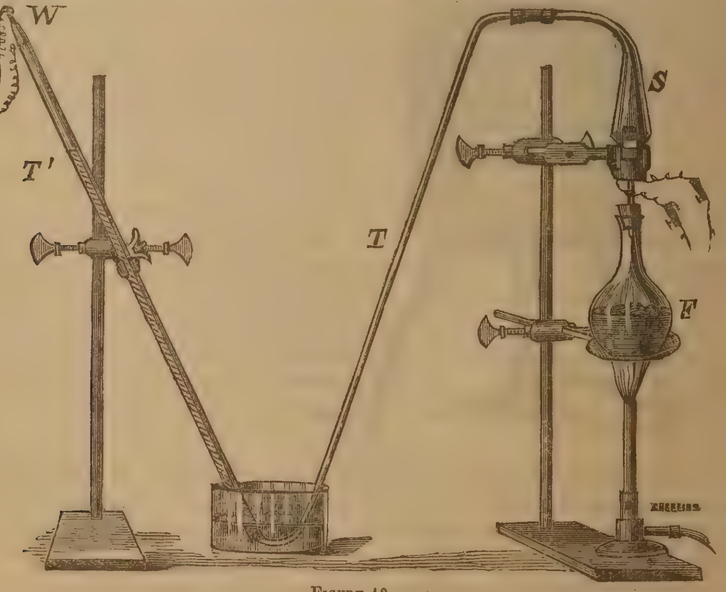


Figure 19.

Nous pouvons provoquer la combinaison immédiate des deux gaz mélangés en envoyant simplement une étincelle électrique entre les deux pointes de platine qui sont scellées au sommet du tube, et vous voyez le vif éclat de lumière qui se produit au moment de cette

combinaison. Ainsi, par cette simple expérience, nous obtenons, mécaniquement parlant, une division par choc des molécules de l'eau et une réduction de l'eau en ses parties constituantes. Je puis décomposer entièrement l'eau et la réduire en ses éléments constituants, — au moyen de l'électricité, — mais alors le phénomène n'est que le résultat de la chaleur.

Il faut que je vous montre cette décomposition d'une autre manière. J'ai ici un appareil (Fig. 20) au moyen duquel je puis envoyer un courant électrique à travers l'eau et la résoudre ainsi en ses éléments oxygène et hydrogène. Dans ce vase de verre D se trouvent deux lames de platine complètement entourées d'eau. La partie supérieure du vase est rétrécie et se termine en un tube étroit S, recourbé et dont l'extrémité plonge dans une solution aqueuse de savon contenue dans un bassin. Voici une extrémité ou, comme nous l'appelons, un pôle de la pile voltaïque, et voici l'autre pôle. Si nous relions cette pile aux lames de platine renfermées dans le vase D, nous obtenons immédiatement un courant de gaz qui s'élève des lames, traverse le tube S et s'amasse en bulles à la surface de la solution savonneuse.

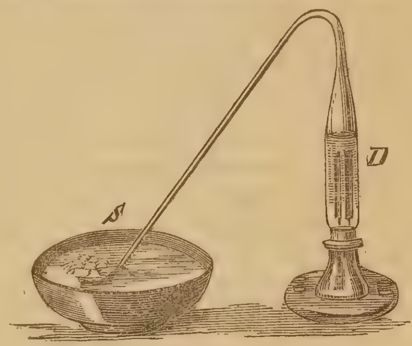


Figure 20.

Nous prendrons quelques-unes de ces bulles sur la main et regarderons si elles ne contiennent pas un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Après un court espace de temps, tout l'air qui se trouvait d'abord dans l'appareil est expulsé et il n'en sort plus qu'un mélange des deux gaz. Voici quelques bulles des gaz mélangées qui se sont réunies sur l'eau de savon, j'y applique une lumière et elles éclatent en produisant une forte détonation. Vous pouvez prendre ces bulles sur la main et les y faire éclater sans courir aucune espèce de danger. Mais vous avez remarqué le bruit formidable qui accompagne la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène.

Nous allons passer à l'examen d'autres choses. Je pense que vous avez une idée claire de ce qu'on entend par évaporation et par vapeur. Il me faut actuellement rechercher l'agent particulier qui produit toutes nos pluies, nos neiges et nos grêles. Je n'ai pas besoin de vous dire, car vous le savez déjà, que l'agent qui élève la vapeur de la surface de la mer est le soleil. Cet astre fait tomber sa chaleur sur la mer et échauffe l'eau; cette eau monte alors dans l'air à l'état de vapeur, et lorsque cette vapeur est condensée dans l'air elle retombe en pluie.

Mais ce que je me propose de chercher avec vous pour le moment est ceci : comment le soleil accomplit-il cette opération? Tous les rayons du soleil sont-ils mis en jeu pour produire cette évaporation? Sont-ce les rayons qui nous permettent de voir les corps, sont-ce ceux qui produisent la vision qui déterminent l'évaporation de l'eau? Nous avons à étudier toutes ces questions, et je compte sur votre patience si j'entreprends d'en pousser l'examen à fond.

Je commencerai d'abord par essayer de produire devant vous ce que j'appellerai un soleil artificiel. Je mets pour cela en action un puissant courant électrique, donné par une machine magnétique qui produit de la chaleur et une lumière intense. Voilà donc un petit soleil artificiel avec lequel nous allons opérer; et, pour ne pas trop fatiguer votre vue, nous avons renfermé la lampe qui règle ce courant dans une espèce de chambre Cette lumière est produite par une machine à gaz, placée extérieurement, qui active une magnifique machine de M. William Siemens. Les rayons de ce petit soleil viendront tomber sur un réflecteur semblable à celui que je tiens; ils seront réunis par ce réflecteur et ejetés en avant. Voici notre chambre (Fig. 21); je place dans son intérieur mon réflecteur M; les rayons qu'il reçoit des deux pôles de charbon incandescent P et P′ sont réfléchis et lancés à travers l'ouverture pratiquée dans la partie antérieure de la chambre, et j'obtiens en F un foyer intense de chaleur et de lumière. Je vais vous montrer que le rayon est capable de produire l'ignition d'un corps. Ainsi je mets ce morceau de papier au foyer F, il

prend feu immédiatement. Mais faites bien attention. Vous remarquerez que cette combustion est produite par un simple rayonnement, — et non par une flamme quelconque. Le papier est brûlé par la radiation condensée de notre petit soleil domestique. Voici un métal, un morceau de feuille mince de zinc, et je puis vous prédire qu'il brûlera comme la feuille de papier si je le place dans le foyer de lumière. Il brûle immédiatement, vous le voyez, avec une flamme d'un bleu verdâtre caractéristique. La chaleur est si intense que je pourrais facilement y brûler un diamant.

Une expérience très-fameuse des membres de l'Académie renommée de Florence consistait à brûler un diamant au moyen d'une chaleur épouvantable.

Il est encore une autre manière d'effectuer la convergence des rayons, c'est au moyen de ce qu'on appelle un miroir conjugué. J'enverrai un faisceau lumineux par l'ouverture de notre chambre et je le recevrai sur un autre miroir. Ce second miroir le concentrera à un point ou foyer, et nous obtiendrons à ce foyer tous ces effets énormes de chaleur dont nous nous occupons. Ma lampe me donne, vous le voyez, de beaux rayons lumineux parallèles qui ne sont pas réunis d'abord en un point, mais qui sont ensuite concentrés à un foyer par le second miroir. Je brûle à ce foyer, comme je l'ai fait auparavant, des morceaux de papier et de feuille de zinc.

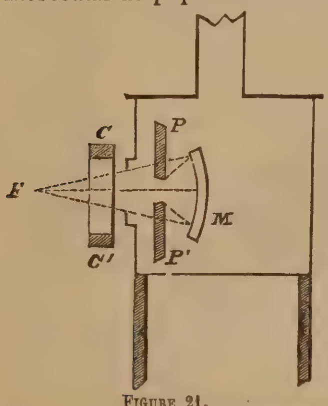


FIGURE 21.

Il me faut, maintenant, vous montrer une autre expérience. J'ai ici une substance qui, pratiquement, ne fait aucun obstacle au passage de la lumière qui émane des pointes de charbon. La lumière la traverse avec la plus grande facilité. J'interpose, sur le trajet des rayons convergents, une cuve plate en verre (C, C', FIG. 21) qui contient une solution aqueuse d'alun, dans une position telle que le foyer tombe au delà de cette cuve. Puis je place dans le foyer un morceau de coton-poudre blanc, très-net. Vous remarquez que le coton-poudre ne prend nullement feu, bien qu'il soit une substance très-inflammable. Nous allons retirer la cuve contenant la solution d'alun et voir ce qui arrivera. J'enlève la solution, et le coton-poudre fait aussitôt explosion. La solution d'alun est une substance parfaitement transparente et elle n'arrête pas les rayons lumineux qui viennent de notre petit soleil. Il doit donc y avoir autre chose que les rayons lumineux qui cause l'ignition du coton-poudre. Voyons alors si ces rayons lumineux ne possèdent pas de chaleur. Vous reconnaîtrez qu'ils en ont, car si je noircis le coton-poudre avec une poussière noire vous verrez que les rayons lumineux sont tout à fait aptes à enflammer la substance. (*On replace la cuve de solution d'alun sur le trajet du rayon.*) Nous mettrons notre coton-poudre noirci dans le foyer, comme dans le premier cas, et vous allez voir que, bien que ce rayon de lumière soit sans effet sur le coton-poudre blanc, il en a un très-grand sur le coton-poudre noirci et lui fait faire explosion, quoique la lumière ait traversé la solution d'alun.

Cela me conduit à vous dire quelques mots pour chercher la cause de ces différences; et, si vous me suivez attentivement, j'espère que vous me comprendrez parfaitement bien.

Voici une superbe plaque de verre que M. Chance, de Birmingham, a préparée avec les matières les plus pures. C'est du verre parfaitement blanc, complètement incolore, et vous devez penser que sa transparence ne mettra nul obstacle au passage des rayons de notre lumière électrique. Voici, d'autre part, une autre plaque (sel gemme) qui n'est pas plus transparente que celle de verre, si vous l'examinez à l'œil. Hier, nous les avons exposées au trajet du faisceau lumineux. Qu'est-il arrivé? En premier lieu, nous disposâmes la plaque de verre devant la lampe et nous examinâmes le rayon qui l'avait traversée. Nous reconnûmes que ce rayon avait été affaibli par son passage à travers la plaque de verre. Nous plaçâmes ensuite cette autre plaque qui consiste en sel gemme et qui est parfaitement transparente; nous examinâmes également le rayon qui l'avait traversée et nous reconnûmes que le rayon était ici beaucoup moins affaibli que dans le cas de la plaque

de verre. Je touchai alors avec la main la plaque de sel gemme, et je la trouvai presque entièrement froide; je mis la main sur celle de verre, et je manquai de me brûler. D'où je conclus que le verre a le pouvoir d'intercepter la chaleur et de la loger dans son sein, tandis que le sel gemme n'est pas doué de la même faculté. Le sel gemme transmet la chaleur et ne l'absorbe pas; le verre absorbe la chaleur et ne la transmet pas. L'effet de cette différence est qu'un corps qui n'absorbe pas la chaleur ne peut pas être chauffé. Un corps parfaitement transparent, lorsqu'on le soumet à l'action de rayons purement lumineux, ne peut pas être chauffé par eux. Que je place, par exemple, ma cuve de solution d'alun devant ma lampe et que je mette devant cette cuve une feuille de papier, une feuille de verre ou même un morceau mince de glace, qui est une substance excessivement sensible à la chaleur, et les rayons qui traversent la cuve d'alun seront parfaitement incapables de chauffer l'eau ou de faire fondre la glace; ces rayons lumineux sont donc absolument inaptes à chauffer des corps transparents. Mais si un corps peut absorber les rayons lumineux, alors les rayons peuvent manifester leur puissance, et leur action peut être effective. Et c'est ce qui est arrivé lorsque j'ai opéré sur du coton-poudre très-propre; ses fibres, étant transparentes, n'absorbaient nullement les rayons lumineux; et lorsque j'ai fait converger sur ce coton les rayons simplement lumineux de notre lampe, ces rayons n'ont pas eu le pouvoir de lui faire faire explosion. Mais lorsque j'ai laissé tomber sur lui tous les rayons de la lampe, il a fait immédiatement explosion; et encore, lorsque j'ai noirci le coton-poudre, ces rayons lumineux ont eu le pouvoir de l'enflammer avec bruit. Vous pourriez supposer que les rayons qui ont passé à travers l'eau ou la glace n'ont plus ensuite la faculté de chauffer quelque chose; que, dans ce passage, ils ont été dépouillés de leur chaleur; mais je dois vous montrer que c'est là une erreur. Je prendrai, par exemple, un morceau de coton-poudre noirci comme auparavant, et je vais pouvoir vous montrer une magnifique lentille de glace naturelle. En voici une, en effet, B (Fig. 22) d'une parfaite transparence. J'ai l'intention de me servir de cette glace comme d'un verre brûleur. Les rayons lumineux passeront de notre chambre, A, à travers la glace, ils seront convergés par la lentille, B, et j'espère qu'au foyer de la lentille nous pourrons faire faire explosion au coton-poudre, C. Ces rayons étant lumineux, nous avons noirci le coton-poudre pour qu'il puisse les absorber. Nous commencerons par introduire une cuve contenant de l'eau entre la chambre et la lentille de glace. Vous voyez que nous avons de magnifiques rayons parallèles, et j'interpose la lentille de glace dans le trajet de ce faisceau lumineux parallèle. Les personnes qui sont devant remarqueront la convergence des rayons effectués par la lentille de glace. Cette lentille porte les rayons au foyer, et, si je retire notre cuve d'eau, nous avons immédiatement l'explosion de notre coton-poudre.

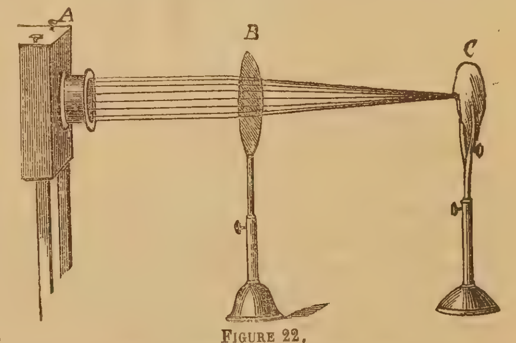


Figure 22.

Avant de venir dans cette salle, j'avais eu l'idée, pour faire marcher plus vite l'expérience que je vais faire (celle de faire bouillir de l'eau au moyen du rayon de la lampe électrique), de faire chauffer préalablement l'eau dans un tube en verre avant de la placer dans le foyer; mais je crois qu'il vaut mieux, pour rendre l'expérience plus intéressante, commencer avec de l'eau froide, et opérer avec elle comme le fait le soleil avec l'eau froide de l'Océan. Je ferai couler cette eau froide du robinet dans un tube en verre, et ferai converger les rayons lumineux de manière à produire un foyer intense devant la lampe. Je mettrai le tube à eau froide devant ce foyer, et j'interposerai dans le trajet des rayons la cuve contenant la solution d'alun. L'eau froide peut rester dans le foyer jusqu'au jour du jugement dernier sans que la lumière y produise la moindre chaleur. Le faisceau lumineux ayant traversé la cuve à solution d'alun, tous les rayons capables d'échauffer l'eau sont complétement supprimés; de sorte que je pourrais laisser cette eau

indéfiniment dans le foyer sans jamais arriver à la rendre chaude. Enlevons maintenant la cuve à solution d'alun, et nous verrons aussitôt l'eau entrer en ébullition dans le tube. Je fais l'expérience, et dans très-peu de temps et avec un peu de patience, je vais vous montrer l'eau en ébullition. Déjà les bulles de vapeur se forment, j'entends l'eau murmurer, puis danser, et enfin ceux qui sont le plus rapprochés la voient bouillir par l'effet de la chaleur radiante. Si j'introduis la cuve à solution d'alun dans le trajet lumineux, l'ébullition cesse instantanément, la lumière a perdu son pouvoir d'échauffer l'eau. J'enlève la cuve, et l'ébullition recommence. Si j'interpose une substance qui absorbe les rayons lumineux, l'ébullition ne discontinue pas. En fait, je dirai d'une manière spéciale, que l'émanation de ce soleil artificiel qui est de nous, consiste, comme celle du soleil naturel, en deux classes de rayons : les uns capables d'exciter la vision, et les autres, bien plus puissants, de produire la chaleur et non la vision; et, dans ce cas, la cuve d'alun ou la cuve d'eau supprime une grande partie de ces rayons qui n'ont pas le pouvoir d'exciter la vision. Vous devez donc conclure des expériences que nous avons faites, qu'il est, outre les rayons de lumière, quelque chose qui produit les effets que vous avez vus, tels que la combustion du papier et l'explosion du coton-poudre.

Nous allons détacher de la lumière électrique cette portion particulière de l'émanation qui a pour effet de produire ces combustions et l'ébullition de l'eau. Pour cela il faut découvrir une substance qui arrête tous les rayons lumineux, et ne laisse passer que ces rayons qu'on appelle rayons invisibles. J'ai ici cette substance, et voici une cuve qui la contient. Je vais projeter sur l'écran l'image des pointes de charbon d'où provient notre lumière, et je prendrai la substance dont je vous ai parlé. Elle est parfaitement noire. Si vous regardez à travers cette substance, au soleil et en plein midi, vous remarquerez qu'elle supprime les rayons de lumière. Vous allez voir que le liquide opaque contenu dans cette cuve anéantira complétement toute trace de lumière venant de notre petit soleil domestique. Pas la moindre clarté ne peut traverser le liquide.

Eh bien, maintenant, il faut que je vous fasse comprendre ceci, c'est qu'une certaine partie de la radiation de notre soleil domestique passera absolument et en toute liberté à travers cette solution opaque, et sera capable de faire bouillir de l'eau placée au foyer. Quand j'aurai opéré cela, j'interposerai la cuve d'alun dans le trajet du faisceau lumineux au lieu de la solution opaque et vous verrez que lorsque je me servirai de la solution d'alun l'ébullition cessera immédiatement. Vous observerez que bien que la lumière ait été entièrement supprimée par la solution opaque, l'eau continuera de bouillir. Je dis que vous avez dû déduire de nos premières expériences qu'il existe dans le rayon, outre la lumière, quelque chose qui occasionne l'ébullition de l'eau ; mais les déductions ne doivent jamais être acceptées dans la science si on a l'opportunité de les convertir en faits. Voici peut-être le moment venu de faire une expérience. Au moyen de cette grosse lentille, je ferai converger le rayon émanant de la chambre L dans la poussière qui flotte dans l'air de la salle. Vous voyez le rayon traversant la pièce. Si nous portons la lentille un peu en avant de la lumière, nous obtenons un faisceau conique et nous avons son point de convergence en P. Je veux justement marquer ce point de convergence. Voici un instrument (tenu à la main en P) qui me permettra de reconnaître, s'il y a ou s'il n'y a pas de chaleur dans ce rayon. On a relié cet instrument avec l'aiguille magnétique que vous apercevez là suspendue devant vous, et si je respire un instant sur cet instrument, vous remarquerez l'effet que produit sur l'aiguille la chaleur de ma respiration. Cet instrument est employé pour convertir la chaleur en électricité et il fait mouvoir l'aiguille magnétique. La chaleur de ma respiration suffira pour produire une forte déviation de l'aiguille. Je respire, et vous voyez que l'aiguille change de position et qu'il se produit, comme je l'ai dit, une forte déviation.

Nous avons maintenant notre faisceau lumineux convergent dans la poussière de la salle. Je placerai sur ce côté de l'instrument (la pile thermo-électrique P) ce bonnet et sur l'autre un petit réflecteur. Il faudra un peu de temps avant que l'effet de la chaleur que j'ai communiquée à l'appareil par ma respiration disparaisse. Nous allons ramener l'aiguille magnétique à son point de repos ; pour cela nous allons faire refroidir la pile en la portant dans une partie plus froide de la salle, et l'aiguille retournera graduellement à

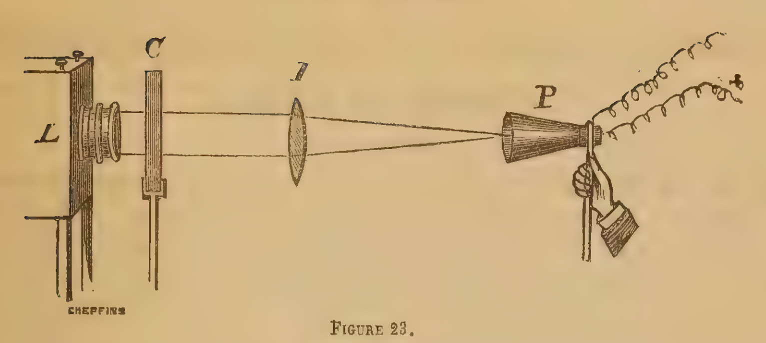


FIGURE 23.

zéro. Si je présente la pile au morceau de glace, cela vaudra peut-être encore mieux, et l'aiguille regagnera encore plus rapidement le zéro. Cela fait, si je place cet instrument dans le trajet de ce faisceau lumineux, vous verrez dévier de mon côté l'extrémité rouge de l'aiguille. Je vais vous faire voir maintenant que si je mets cette solution opaque (contenue dans une cuve, C) dans le trajet du faisceau, et si j'intercepte entièrement la lumière, la chaleur passera encore à travers la cuve et tombera sur la pile; vous voyez cet effet produit comme l'indique le mouvement de l'aiguille.

Il me faut maintenant recueillir ces rayons de chaleur et vous montrer qu'ils sont capables de faire bouillir de l'eau. Nous avons ici notre foyer (F, FIG. 21) et je ferai bouillir de l'eau comme auparavant. Mon préparateur va se tenir à l'autre lampe et faire tomber ses rayons sur l'eau en ébullition, car il m'est indispensable de vous montrer l'expérience.

(On fait bouillir l'eau contenue dans le tube qui a déjà servi aux expériences précédentes dans le faisceau lumineux. Puis on interpose la cuve (c, c'. FIG. 21) qui renferme la solution opaque, — liquide qui consiste en une solution d'iode dans du bisulfure de carbone.)

Vous avez vu, il y a un instant, que l'interposition de la cuve d'alun arrêtait l'ébullition; mais vous remarquez qu'actuellement, lorsque nous remplaçons la cuve d'alun par celle qui contient le liquide opaque, l'ébullition continue comme auparavant. Ainsi donc, nous faisons bouillir de l'eau par le moyen de rayons invisibles et non par celui de rayons visibles, et c'est ce point que je m'efforce de vous bien faire comprendre, et cela n'était pas facile, assurément. Tout ce que je viens de vous expliquer était pour arriver à ceci — c'est que ce ne sont pas les rayons lumineux du soleil qui sont cause que l'Océan s'évapore et que les vapeurs formées s'élèvent dans l'atmosphère, mais que ce sont les rayons de chaleur invisibles de l'astre qui produisent cet effet. Si je voulais vous montrer diverses expériences qui se rattachent à ces rayons non lumineux, je pourrais vous faire voir qu'ils sont capables de produire tous les effets d'ignition et de combustion que nous avons déjà réalisés au foyer du faisceau lumineux complet. Permettez-moi, cependant, une seule expérience de ce genre. Mon préparateur va m'envoyer un faisceau de lumière. Voici un foyer produit dans l'air par la réflexion des rayons. Si je prends un morceau de papier noir et si je le tiens dans le foyer de ces rayons, vous voyez qu'il s'enflamme immédiatement. Je prends la solution opaque qui détruira toute la lumière, et je la place dans le trajet du faisceau. Voici un morceau de platine noirci que j'interpose et que je tiens dans le foyer parfaitement obscur des rayons, dans l'endroit où il n'y a aucune luminosité, et vous remarquez que le platine est porté à une vive incandescence. Pareillement, si je mets un morceau de zinc noirci dans la même position, il brûle immédiatement avec flamme. Je place de nouveau notre papier noirci dans ce foyer invisible, et il prend feu instantanément. Vous voyez que le papier brûle avec flamme à ce foyer qui est entièrement dépourvu de lumière.

Voici que nous arrivons à cette conclusion, en ce qui concerne l'origine de nos pluies, grêles et neiges, c'est que tous ces phénomènes sont dus au soleil, et dus principalement et presque exclusivement à cette portion des rayons solaires qui ne s'appliquent nullement à la vision — rayons solaires invisibles que vous ne connaîtriez pas sans les expériences que nous avons mises devant vos yeux, et qui ont été faites pour la première fois par le célèbre sir William Herschel.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 14 février. — Les progrès de la station zoologique de Roscoff. — M. H. de Lacaze-Duthiers rend compte des progrès des laboratoires qu'il a fondés. « Aujourd'hui, dit-il, il y a des moyens d'action tout autres que ceux que l'on pouvait espérer au début. Aussi, en 1880, il nous a été possible d'être, dans le mois d'août, 17 travailleurs, tous logés au même moment. On peut être admis à la station toute l'année, surtout depuis que le personnel a été augmenté d'un gardien nommé par le ministre et restant à poste fixe. Je le répète, toute personne qui le demande peut aller travailler à Roscoff pendant l'hiver et y recevoir l'hospitalité absolument comme en été.

Ce m'est un devoir d'indiquer l'origine de cette heureuse nomination d'un gardien. D'abord l'Association française, puis M. Julien, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand, qui était venu à Roscoff et qui avait été frappé des avantages de l'organisation du service des envois, mirent à ma disposition 600 francs et 500 francs, à l'aide desquels il me fut possible d'engager un de mes matelots durant tout l'hiver. Cet engagement permit que les laboratoires du Muséum, des Facultés des sciences de Clermont-Ferrand, de Rennes, de Poitiers, de la Sorbonne, auxquels j'ajoute ceux de Nancy, de Genève, de Leyde, pussent obtenir des envois d'animaux vivants destinés soit aux travaux, soit aux démonstrations publiques. M. Julien a montré des Sépioles vivantes à Clermont. Les services que peut rendre à l'enseignement et aux recherches le séjour sur les lieux mêmes d'un homme intelligent, dévoué et habitué à recueillir avec nous les animaux qu'on demande sont tels, que l'Administration a fini par m'accorder un gardien, devenu d'ailleurs nécessaire pour l'entretien, durant l'hiver, de la maison, des instruments et des embarcations.

A l'origine, c'était un tout petit bateau de pêcheur, acheté d'occasion et du prix modeste de 250 francs, qui nous servait pour draguer ou explorer les îlots inabordables à pied pendant la marée basse.

Grâce encore à l'Association française, nous pouvons, sans danger, avec le grand bateau, *le Dentale*, très-convenable, qui m'a été donné personnellement par elle, gagner le large et draguer à d'assez grandes profondeurs, quoique l'équipage soit encore un peu insuffisant. J'ajoute que l'Association n'a pas limité là ses encouragements aux efforts incessants que je fais depuis neuf ans, et que l'année dernière elle a voté les fonds nécessaires, c'est-à-dire 3000 francs, pour l'acquisition d'un scaphandre complet avec lequel il sera possible d'apprendre à connaître au-dessous des plus fortes marées la distribution bathymétrique de bien des espèces, ce qui n'a pas été fait, je crois, encore *de visu*.

L'Académie comprendra que je sois heureux de citer les noms de ceux de ses membres qui ont uni leurs efforts aux miens pour m'aider à obtenir successivement et subvention et bateau et scaphandre, et d'adresser publiquement à notre président, M. Wurtz, et à M. de Quatrefages tous mes remercîments les plus sincères. »

— De l'existence de grandes cellules spiralées, répandues dans le parenchyme des feuilles de certains *Crinum*; par M. A. Trécul.

— Théorèmes relatifs à l'équation de Lamé. Note de M. Brioschi.

— Sur les mouvements périodiques du sol. Note de M. Ph. Plantamour.

— Sur le tremblement de terre qui a été ressenti en Suisse, le 27 janvier 1881; par M. D. Colladon. — « Les secousses se sont produites vers $2^h.20^m$ après-midi, principalement à Berne, où l'on évalue à plus de cent le nombre des cheminées renversées. Elles ont été aussi ressenties, avec une intensité moindre, dans les cantons de Bâle, de Zurich, de Soleure, de Fribourg, de Vaud, de Genève, et dans quelques rares localités en Savoie.

Les secousses ont été relativement faibles dans le canton de Genève et dans les deux départements voisins. Dans un couvent, près du Grand-Salève (Haute-Savoie), on a res-

senti une forte oscillation; d'autre part, les télégraphistes de Thonon et de Bonneville, et celui de Gex (Ain) annoncent à M. Soret qu'on n'a pu leur signaler aucun indice de tremblement de terre dans ces trois localités.

— Examen lithologique et géologique de la météorite tombée, le 13 octobre 1872, aux environs de Soko-Banja, en Serbie; par M. Stanislas Meunier.

— Sur les fonctions fuchsiennes. Note de M. Poincaré.

— Sur les forces électromotrices dues à l'induction du soleil, etc.; par M. Quet.

— Sur les relations qui existent entre la température, la pression et la circulation de l'air, à la surface de la péninsule ibérique. Note de M. L. Teisserenc de Bort, présentée par M. Hervé-Mangon.

— Du m'boundou (poison d'épreuve des Gabonais); par MM. Ed. Heckel et Fr. Schlagdenhauffen. — « De l'ensemble de nos recherches se dégage d'une manière définitive cette vérité aujourd'hui démontrée que, contrairement aux opinions de Rabuteau et de Testut, le m'boundou (strychnos) ne renferme qu'un seul alcaloïde, la strychnine, et agit uniquement par ce principe actif, qui se trouve surtout accumulé dans l'écorce de la racine, et particulièrement dans les cellules libériennes et cambiales de cette écorce. On ne retrouve absolument que cet alcaloïde dans le foie, les reins, l'estomac, les testicules, le cerveau et la moelle des animaux qui ont succombé à ce toxique. »

— Sur le traitement des vignes phylloxérées, par insufflation de vapeurs de sulfure de carbone. Note de M. Ch. Bourdon, présentée par M. Hervé-Mangon. — « En août dernier, j'ai expérimenté ce procédé dans le département de Saône-et-Loire, dans un clos de vignes appartenant à M. Goubert de Dracy; les unes étaient complétement perdues, les autres très-attaquées, mais possédaient encore une certaine vigueur. Pour une surface de 364 mètres carrés, j'employai en tout 8 kilogrammes de sulfure (22 grammes par mètre carré). Les vapeurs furent diluées dans 426 mètres cubes d'air (dosage de 1 kilogramme de sulfure pour 53 mètres cubes d'air). J'obtins ainsi un volume de gaz toxique 184 fois plus grand que si j'avais injecté le sulfure liquide.

Malgré la forte proportion d'air contenue dans le mélange, le succès de l'opération fut complet, et les personnes compétentes reconnurent que tous les phylloxeras étaient morts; la vigne, quoique en pleine végétation à ce moment, n'avait subi aucune altération. Ce résultat obtenu est d'autant plus surprenant que le mélange de l'air et des vapeurs sulfocarbonées se faisait alors dans des conditions très-irrégulières.

L'appareil d'insufflation doit être simple, fonctionner régulièrement et n'exiger ni surveillance, ni entretien. Je songeai alors à monter sur un chariot une machine employée pour l'éclairage aux vapeurs de pétrole et consistant en un compteur à gaz dont l'axe est mis en mouvement par un moteur à poids. Suivant mes prévisions, un appareil destiné au traitement d'un hectare devra pouvoir insuffler 600 mètres cubes d'air par vingt-quatre heures. Cela conduit aux nombres suivants :

$0^m.900$ de diamètre, $0^m.700$ de largeur environ et un poids moteur de 900 kilogrammes tombant de 3.300 en douze heures.

Dans ces conditions, si l'on veut injecter en quinze jours 30 grammes de sulfure par mètre carré, on trouve que le dosage du mélange sera de 1 kilogramme de vapeur de sulfure pour 30 mètres cubes d'air.

On ne peut éviter, il est vrai, une dépense de première installation, mais on en retire un double avantage : d'abord celui de garantir les vignes de l'action du phylloxera, puis une augmentation de production due au drainage et à l'aération du sol.

Il reste encore bien des études à faire, notamment en ce qui concerne l'économie des installations, et à chercher la meilleure proportion d'air à mélanger aux vapeurs de sulfure; mais le succès d'une première expérience, montrant que ce mode de traitement est rationnel, permet d'espérer, à l'avenir, des résultats tout à fait satisfaisants.

De plus, ce procédé se prêterait également à l'emploi d'insecticides gazeux moins coûteux et moins dangereux pour la vigne que ne le sont les vapeurs sulfocarbonées, et

d'une manière générale à l'emploi des gaz en agriculture comme agents insecticides ou fertilisants. »

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL annonce à l'Académie la perte considérable qu'elle vient d'éprouver par le décès de M. Frédéric Kuhlmann, correspondant de la section de chimie. (Voir notre dernier numéro.)

M. Dumas consacre quelques lignes à cette perte si cruelle pour la famille du défunt. Nous allons les reproduire :

« M. Kuhlmann, notre éminent correspondant, vient de terminer une longue vie, occupée par des travaux intéressant à la fois la science pure, les arts chimiques, l'agriculture, l'enseignement public, le grand commerce et les soins de l'administration d'un département important.

Parmi ses nombreuses publications, quel est le chimiste qui ait oublié celles qui ont fait connaître l'action des acides concentrés sur l'acide cyanhydrique et sa conversion en sels ammoniacaux, la conversion de l'acide azotique en ammoniaque sous l'influence de l'hydrogène et celle de l'ammoniaque en acide azotique sous l'influence de l'oyygène, en présence de l'éponge de platine? Quel est l'industriel qui ne se souvienne des améliorations qu'il a introduites dans la fabrication de l'acide sulfurique; du parti qu'il a su tirer des composés fournis par la baryte, des curieux essais concernant le verre soluble qu'il a multipliés sous tant de formes et des applications qu'il a su en faire sortir?

Les agriculteurs lui reportent, avec raison, l'honneur d'avoir mis en évidence le premier les effets utiles des sels ammoniacaux sur la végétation et celui d'avoir éclairé d'une vive lumière les phénomènes de nitrification qui s'accomplissent à la surface du sol et leurs rapports avec la fertilisation des terres.

M. Kuhlmann s'était formé auprès de Vauquelin (1). Il avait conservé de son passage dans son laboratoire modeste et de ses longs contacts avec ce maître si digne de vénération les habitudes simples, les sentiments justes et le respect du bon sens qui caractérisaient tous les élèves de son école.

M. Kuhlmann, à la tête des vastes établissements qu'il avait fondés et auxquels sa prudence assurait une longue prospérité, se servait de son influence et de sa fortune pour exciter autour de lui un utile mouvement scientifique. Il avait créé la chaire de chimie de Lille, qui devint le germe de la Faculté des sciences. Il enrichissait de ses largesses toutes les entreprises utiles et toutes les associations de bien public auxquelles il appartenait.

Placé sur un point de passage pour l'Angleterre, les pays du Nord, la France et les contrées méridionales, sa maison était devenue une station hospitalière pour les savants de tous les pays, sûrs d'y trouver le plus noble et le plus libéral accueil. Beaucoup d'entre eux ont disparu, mais combien d'entre nous encore, qui, en perdant en M. Kuhlmann un ami, se reportent avec émotion sur les souvenirs ineffaçables qu'ont laissés dans leur cœur ces réunions où les nations les plus diverses envoyaient leurs représentants venus de tous les points de l'horizon, amenés par une pensée commune, l'amour de la science et le culte désintéressé de la vérité! »

— Recherches sur le magnétisme spécifique de l'ozone; par M. HERNI BECQUEREL. — *Conclusions* : « L'ozone est donc plus magnétique que l'oxygène, et, malgré l'incertitude qui règne sur la véritable composition des mélanges ozonés étudiés, incertitude qui ne permet pas de donner aujourd'hui de nombres précis pour l'ozone, supposé isolé, il est facile de voir que le rapport du magnétisme spécifique de l'ozone à celui de l'oxygène est *très-notablement plus grand que le rapport supposé des densités*. Le magnétisme spécifique de l'ozone est donc plus grand que celui qui correspondrait à la quantité d'oxygène qu'il

---

(1) Le rédacteur de ce compte-rendu se trouvait, à cette époque, dans le laboratoire de Vauquelin, et fut l'aide inconscient des recherches sur la garance que Kuhlmann terminait dans ce laboratoire paternel, où travaillaient encore Tassaert, le fils du directeur de Saint-Gobain, Sarzeau, qui fut dans ses dernières années le préparateur de Malagutti, à Rennes; Marcadieu, l'auteur d'un travail estimé sur le pourpre de Cassius, et le jeune Thibault, dont le père dirigeait alors les faïences renommées de Montereau et dont Lassaigne avait épousé la fille. Dr Q.

contient. Ce phénomène est intéressant en ce qu'il peut être rapproché de ceux que présentent certains corps magnétiques, qui, à des états de condensation différents, donnent des effets magnétiques croissant beaucoup plus vite que le rapport des densités. »

— Sur les phénomènes électriques de la tourmaline et des cristaux hémièdres à faces inclinées. Note de MM. Jacques et Pierre Curie, présentée par M. Friedel.

— Sur les combinaisons de l'acide chlorhydrique avec le bichlorure de mercure. Note de M. A. Ditte. — « Lorsqu'on dissout les chlorures de mercure dans l'acide chlorhydrique, et qu'après avoir refroidi la liqueur vers — 10 degrés, on la sature par un courant de ce gaz, on obtient, par refroidissement, des cristaux plus ou moins nets, suivant la concentration du liquide. On les sépare de l'eau-mère en les séchant sur de la porcelaine dégourdie à l'abri de l'humidité et à une température inférieure à — 5 degrés. Ils fondent, en effet, vers — 2 degrés et se décomposent; ces cristaux, blancs, brillants et transparents, ont pour formule HgCl, HCl, 7HO.

Si, au lieu de saturer la dissolution d'acide chlorhydrique à — 10 degrés, on le fait vers — 5 degrés, en ajoutant une plus forte proportion de bichlorure, on obtient, par un refroidissement lent vers zéro, ou au-dessous si la liqueur est peu riche en chlorure, de gros cristaux très-nets; ce sont des prismes volumineux, courts, transparents et incolores; ils se décomposent à l'air et fondent dès que leur température s'élève un peu. Séchés sur de la porcelaine à l'abri de l'air humide, ils contiennent 3HgCl, 2HCl, 14HO.

En ajoutant du chlorure à la dissolution précédente, en quantite telle que des cristaux puissent se déposer au voisinage de 15 degrés, on obtient, suivant la proportion de chlorure, ou bien de grands prismes allongés, transparents et incolores, ou bien des aiguilles plus petites, mais de même forme. Ils se décomposent à l'air, blanchissent et deviennent opaques; sous l'action d'une faible élévation de température, ils fondent, perdent de l'eau et de l'acide, et laissent un résidu de chlorure; leur composition correspond à la formule 4HgCl, HCl, 12HO.

Si la dissolution a été saturée à une température comprise entre 15 et 40 degrés, elle laisse déposer par refroidissement des aiguilles longues et minces qui, séchées à la température à laquelle elles se sont formées et sur une plaque de porcelaine, présentent l'aspect de longs prismes soyeux et brillants. Ils ne diffèrent des derniers que par l'eau qu'ils contiennent, et leur formule est 4HgCl, HCl, 9HO. Comme les sels précédents, ils fondent sous l'action de la chaleur, puis se décomposent; comme eux aussi, ils blanchissent et deviennent opaques au contact de l'eau qui leur enlève de l'acide chlorhydrique et qui ensuite les dissout aisément.

Les cristaux qui se déposent d'une liqueur saturée entre 80 et 90 degrés offrent l'aspect de l'amiante; ce sont de longues aiguilles blanches, très-fines et soyeuses; quand elles se déposent vers 60 degrés, elles retiennent de l'eau, et leur analyse conduit à leur assigner la composition 6HgCl, HCl, 10HO. C'est le composé indiqué par M. Berthelot comme ayant été obtenu par M. Rindell. A température plus élevée, on obtient des lamelles ou des paillettes blanches et nacrées qui renferment les mêmes proportions de chlorure et d'acide, mais qui ne paraissent plus contenir d'eau; elles sont, du reste, très-difficiles à isoler de la liqueur dans laquelle elles se forment, et qui se prend en masse par refroidissement.

— Illumination violette de la rétine, sous l'influence d'oscillations lumineuses. Note de M. Aug. Charpentier.

— Détermination des sensations colorées fondamentales par l'étude de la répartition des couleurs complémentaires dans le cercle chromatique. Deuxième Note; par M. A. Rosenstiehl. — « 1. En étudiant la répartition du rouge, du jaune, du vert et du bleu dans le cercle chromatique, j'ai trouvé qu'il y a dans ce cercle trois couleurs qui jouissent, vis-à-vis de notre œil, de propriétés spéciales. Ces trois couleurs possèdent les caractères des sensations fondamentales de Young. Je vais démontrer que ce sont aussi les seules qui possèdent ces qualités. Il ne suffit nullement, ainsi que le dit Helmholtz (1), que par leur

(1) *Optique physiologique*, p. 384, § 20.

mélange en proportions convenables elles produisent la sensation du blanc. Énoncé dans ces termes, le problème est indéterminé (1); mais, de leur définition même, se déduisent deux autres propriétés, qui rétrécissent singulièrement les limites entre lesquelles on peut les choisir. 1° Par leur mélange deux à deux, elles produisent toutes les couleurs intermédiaires (même celles qui, comme le pourpre, n'existent pas dans le spectre); 2° elles satisfont à cette condition sans produire en même temps la sensation du blanc, ou, plus exactement, en la produisant moins que toutes les autres couleurs qu'on pourrait choisir à leur place.

Ces deux conditions sont précisément l'opposé de celles que remplissent les couleurs complémentaires, qui, par leur mélange deux à deux, ne donnent naissance à aucune couleur intermédiaire, et, quand elles sont mêlées en proportions convenables, ne produisent que la sensation du blanc. Par leurs propriétés, ces deux espèces de couleurs se limitent réciproquement. D'où il résulte que l'étude de la répartition des couleurs complémentaires, dans un cercle chromatique, permet de déterminer les points de ce cercle qui correspondent aux sensations fondamentales.

2. A l'aide des disques tournants, j'ai cherché, pour chaque couleur, sa complémentaire. Le tableau suivant donne le résultat de ce travail (la notation employée est celle de M. Chevreul) :

Couleurs équidistantes à la vue.	Couleurs complémentaires.	Rapport des intervalles (2).
Rouge orangé	5e vert	6 : 1
Rouge	4e vert	
Orangé	Vert bleu	6 : 1
Orangé jaune	1er vert bleu	6 : 1
Jaune	Bleu	6 : 5
Jaune vert	3e bleu violet	6 : 9
Vert	4e violet	6 : 7
Vert bleu	Orangé	6 : 19
Bleu	Jaune	6 : 12
Bleu violet	4e jaune	6 : 4
Violet	3e jaune vert	6 : 5
Violet rouge	2e vert	6 : 5

3. A première vue, on constate une grande irrégularité dans la répartition des couleurs complémentaires : les intervalles sont très-variables (de 1 à 19), et il semble impossible d'en déduire des conséquences intéressantes. Aussi Helmholtz (3), qui a étudié spécialement leur distribution dans le spectre, n'a-t-il pu en tirer aucune loi. Cette irrégularité apparente va disparaître par la discussion des résultats, si l'on prend pour guide les définitions précédentes. Le cercle chromatique sur lequel ont porté mes expériences est formé de trois sections dont le rouge, le jaune et le bleu forment les limites. Ces trois sections ne sont pas nécessairement équidistantes entre elles; mais les vingt-quatre couleurs qui forment chacune remplissent cette condition, ainsi que je l'ai démontré dans une première Note.

(1) Je ne dis pas lumière blanche; car des lumières de même aspect peuvent n'être pas identiques au point de vue physique; il existe des lumières blanches de compositions diverses; l'œil ne sait pas les distinguer.

(2) Entre deux couleurs consécutives de la première colonne de ce tableau, se trouvent en réalité intercalées cinq couleurs, désignées par les nos 1 à 5, de sorte qu'à chaque *nom* correspondent six couleurs équidistantes.

(3) Helmholtz a comparé entre elles les longueurs d'onde des couleurs complémentaires (*loc. cit.*, p. 365), pour y trouver la loi de leur répartition. Il n'est arrivé et ne pouvait arriver à aucun résultat. La qualité de deux couleurs d'être complémentaires est d'ordre purement physiologique, tandis que les longueurs d'onde, c'est-à-dire les réfrangibilités, sont des propriétés physiques qui dépendent de la nature intime de la lumière; elles ne cesseraient pas d'exister, alors même que nous serions privés d'un organe pour les percevoir.

La discussion qui va suivre, étant basée sur l'équidistance, ne donnera des résultats rigoureux que si elle se rapporte à une seule section. Je choisis, dans ce but, celle qui s'étend du jaune au bleu en passant par le vert, parce que c'est dans cette partie du cercle chromatique que sont réunies le plus de couleurs complémentaires. Le vert, placé entre le jaune et le bleu, qui par leur mélange ne produisent que la sensation du blanc, correspond nécessairement à une sensation fondamentale. Pour en préciser la position (car nous avons le choix entre dix-huit couleurs de ce nom), je fais observer qu'il doit donner avec une deuxième couleur, actuellement encore inconnue, mais sûrement placée entre le rouge et l'orangé-jaune, et avec une troisième couleur, placée entre le bleu et le bleu-violet, la totalité des couleurs du cercle chromatique, tout en produisant le moins possible la sensation du blanc. Il sera donc placé à égale distance des complémentaires de ces deux groupes de couleurs.

On pourrait croire, à première vue, que la question, étant posée dans des termes si larges, devrait comporter plusieurs solutions. Il n'en est rien. Les compléments des dix-neuf couleurs qui s'étendent du rouge à l'orangé jaune n'occupent dans le cercle que quatre numéros consécutifs, soit du quatrième vert au premier vert bleu. Les compléments du bleu au violet bleu s'étendent du jaune au quatrième jaune. La couleur qui occupe le milieu entre les deux systèmes est le *troisième ou quatrième jaune vert*. Je ne puis donner ici la marche qui sert à déterminer la position des deux autres sensations fondamentales ; je me borne à indiquer le résultat.

Les trois couleurs sont, à $^1/_{72}$ près, l'orangé, le troisième jaune vert et le troisième bleu; elles sont équidistantes entre elles dans le cercle, et leurs complémentaires, le premier jaune, le vert bleu et le violet, le sont aussi. Les anomalies que j'ai signalées, dans le résultat brut de l'expérience, disparaissent ainsi. Les résultats obtenus concordent exactement avec ceux qui sont consignés dans ma première Note. Maxwell (1), qui a étudié le spectre solaire avec le plus de soin au point de vue physiologique, a assigné, aux couleurs qui correspondent aux sensations fondamentales, des positions un peu différentes, comme le montre le tableau suivant :

Maxwell — Place dans le cercle chromatique.	Maxwell — Place dans le spectre solaire.	Rosenstiehl — Place dans le cercle chromatique.	Rosenstiehl — Place dans le spectre solaire.
Troisième rouge.....	$^1/_3$ de C vers D	Orangé.............	$^3/_4$ de C vers D
Vert................	$^1/_4$ de E vers F	Troisième jaune vert.	$^3/_4$ de D vers E
Cinquième bleu......	$^1/_2$ de F à G	Troisième bleu......	$^1/_3$ de F à G

Les disques tournants permettant d'expérimenter avec plus de précision, je crois, ces dernières données très-rapprochées de la vérité (2).

En résumé, en prenant pour base l'équidistance des couleurs qui forment chacune des trois sections du cercle chromatique, j'arrive, par deux méthodes expérimentales analytiques et sans faire d'hypothèses, à prouver qu'il existe trois couleurs, dont j'ai déterminé la position exacte, qui jouissent vis-à-vis de notre œil de propriétés spéciales. J'ai défini rigoureusement ces propriétés, qui coïncident avec celles que les physiologistes accordent aux sensations fondamentales. Par là même, la loi du mélange des couleurs, établie *a priori* par Newton, développée par Young, par Helmholtz, par Maxwell, se trouve vérifiée dans ses principes et précisée dans ses conséquences. »

— Sur un glycoside extrait du lierre commun. Note de M. L. Vernet, présentée par M. Chatin.

— Sur la culture du microbe de la clavelée. Note de M. M. Toussaint, présentée par M. Bouley. — « En 1863, Beale signalait des germes dans la clavelée. Hallier et Zürn, en 1867, les auraient rencontrés dans les pustules auxquelles donne lieu cette maladie, ainsi

(1) *Proceedings of the royal Society of London*, t. X, p. 404; 1860.
(2) Maxwell n'a d'ailleurs opéré que sur seize couleurs du spectre, qu'il a mélangées trois par trois.

que dans le sang. M. Chauveau a constaté, en 1868, dans sa belle étude sur les virus, que la contagion de la clavelée se fait par les particules figurées qui se rencontrent dans la sérosité des pustules. Enfin Coze et Feltz, Klebs, Erisman, Cohn, Keber, Weiger, et quelquelques autres auteurs ont constaté également un *micrococcus* dans la sérosité des pustules, dans le sang et dans les humeurs; mais, pour tous ces auteurs, l'intepprétation du fait est différente. Ainsi Hallier écrit que le microcoque est un terme d'une génération alternante entre deux champignons, le *Pleospora herbarum* et le *Rhizopus nigricans*. Zürn l'assimile au micrococcus de la variole de l'homme. Il leur a vu des cils qui favorisent leurs mouvements, et il les loge particulièrement dans les culs-de-sac des glandes des follicules pileux. Cohn s'est beaucoup plus rapproché de la vérité; il a signalé des spores de $^1/_{1000}$ de millimètre et des bactéries en boules (*Kugelbacterien*) du groupe des Schizomycètes. Je n'ai vu nulle part que ce microbe ait été cultivé.

Cette maladie fait de grands ravages depuis longtemps dans beaucoup de régions de la France, mais surtout, depuis quelques années, sur les bords de la Méditerranée. Apportée par les moutons d'Algérie, sur lesquels elle est inoffensive, elle se propage rapidement autour des ports où débarquent les bateaux chargés de ces animaux et cause alors dans les troupeaux de moutons indigènes des pertes qui peuvent aller jusqu'à 60 et 70 pour 100.

La clavelée a une durée d'au moins trente-cinq jours. Il est presque impossible, vu le nombre des animaux importés (1) et la longue durée de la séquestration qu'ils devraient subir, d'empêcher actuellement ces ravages sans nuire aux éleveurs algériens. D'un autre côté, il n'est pas possible, au premier abord, de reconnaître les animaux sur lesquels la clavelée est à la période de l'incubation. Celle-ci, d'ailleurs, peut durer plus de vingt jours.

C'est donc là une maladie grave et digne d'attirer l'attention. Une pratique assez employée dans certaines contrées est l'inoculation préventive avec la sérosité de la pustule mais cette pratique, dans nos provinces méridionales, serait à peine moins meurtrière que la contagion, et beaucoup de propriétaires y ont renoncé.

Un vétérinaire de Montpellier, M. Loubet, m'ayant envoyé, il y a quelque temps, de la sérosité de pustule claveleuse, je l'ai diluée au vingtième au moins et inoculée à un agneau d'un an. Après dix jours, elle avait donné lieu à d'énormes pustules locales du diamètre d'une pièce de 5 francs et à une éruption générale. C'est sur les pustules d'inoculation que j'ai recueilli la sérosité qui a servi à ensemencer les cultures.

Celles-ci ont été faites avec des bouillons de viande de mouton, de bœuf, de lapin et même de levûre : c'est dans le bouillon de lapin et de mouton qu'elles ont donné les résultats les plus complets. Après deux à trois jours de culture, les liquides sont chargés de bactéries et de spores; il se forme à la surface du liquide des pellicules qui en renferment d'immenses quantités; puis, après quatre à cinq jours, les microbes tombent au fond sous la forme de spores et le liquide s'éclaircit.

Le microbe de la clavelée se présente donc sous deux états : celui de bactéries et celui de spores. Les bactéries sont très-petites au premier jour de la culture : elles n'ont pas plus de trois à quatre millièmes de millimètre de longueur. Elles sont alors très-agiles et parcourent dans tous les sens le champ du microscope; puis elles s'allongent et se segmentent. Rarement on trouve plus de deux articles réunis; on peut cependant en trouver trois ou quatre; presque toujours l'un des articles est beaucoup plus développé que l'autre. Du deuxième au troisième jour de culture, on voit la plus longue des deux bactéries donner deux spores, une à chaque extrémité, et quelquefois une autre dans son milieu; la petite bactérie n'en donne habituellement qu'une. Elle paraît alors sous la forme d'une massue, car la spore a un diamètre supérieur au sien et atteint à peu près un millième de millimètre; elle est légèrement ovale et très-réfringente, moins grosse que celle du charbon. Les premières cultures ont été plus pauvres en bactéries que celles de la

(1) En 1878, le nombre des moutons importés d'Algérie en France a été de 733,000. Ce nombre va croissant chaque année.

cinquième à la dixième série; ces dernières donnent en un jour un voile compacte sur toute la surface du liquide.

J'ai inoculé les liquides de culture à des moutons : il en est résulté des pustules qui ont atteint leur maximum après quinze à dix-huit jours. Ces pustules ne sont jamais arrivées à suppurer; elles ont ensuite disparu sans donner d'éruption générale et sans laisser de cicatrices; c'est à peine si l'on peut sentir un léger noyau induré dans les points où elles ont évolué. La température a monté, vers le quinzième jour, de cinq à dix dixièmes de degré.

Je dirai bientôt si ces clavelisations par culture ont donné l'immunité pour la clavelée, car j'inocule dès aujourd'hui, avec le virus provenant de moutons ayant contracté la maladie dans les troupeaux, les animaux guéris de la clavelée cultivée.

Des cultures de microbes de la clavelée ont été filtrées très-exactement. La filtration, mise à l'étuve pendant trois semaines, n'a rien perdu de sa belle transparence. 2 centimètres cubes, injectés sous la peau de l'aisselle d'un mouton immédiatement après la filtration, n'ont donné aucun phénomène local ou général; la tumeur produite par l'injection avait disparu le lendemain, sans laisser la moindre trace. »

— Structure et texture de la poche du noir de la sépia; par M. Girod.

— Reproduction artificielle des basaltes. Note de MM. F. Fouqué et A. Michel Lévy.

— Carte de la partie centrale des Pyrénées espagnoles. Note de M. F. Schrader, présentée par M. Daubrée.

Séance du 21 février. — M. Mouchez communique les observations méridiennes des petites planètes faites à l'Observatoire de Greenwich et à celui de Paris pendant le quatrième trimestre de l'année 1880.

— Sur la parallaxe du Soleil. Note de M. Faye. — Après avoir discuté les neuf méthodes différentes pour déterminer la distance de la Terre au Soleil, M. Faye termine ainsi :

« En résumé, je conclus :

1° Que la méthode des physiciens est supérieure à toutes les autres et doit leur être substituée;

2° Que la parallaxe du Soleil 8".813 est aujourd'hui déterminée par leurs procédés à moins de $^1/_{100}$ de seconde près;

3° Que les sept procédés astronomiques convergent de plus en plus vers ce résultat et tendent à le confirmer sans pouvoir en égaler la précision et la certitude.

Il ne saurait entrer dans l'idée de personne que ce résultat inattendu doive diminuer l'importance de l'observation du prochain passage de Vénus. Notre conviction, en effet, ne saurait résulter que de la concordance des déterminations obtenues par les voies les plus diverses. Mais, comme le disait Le Verrier, il faut que les efforts des astronomes aient pour but d'obtenir une précision toute nouvelle dans leurs prochaines expéditions. Sans négliger les contacts préconisés par Halley, à une époque où personne ne se doutait des difficultés qu'on devait y rencontrer, il sera bon d'appliquer, plus en grand qu'on ne l'a fait en 1874, les procédés si puissants de la photographie. En opérant avec des épreuves à peu près simultanées, en prenant de temps en temps, sur le même cliché, deux empreintes du Soleil à des intervalles de temps parfaitement connus, en opérant avec l'instantanéité dont les résultats de l'Observatoire de Meudon nous donnent l'exemple, en remplaçant, dans les mesures, le repère des bords par celui de taches offrant toujours des parties d'une netteté supérieure, on réussira certainement; du moins les essais de mesure des taches solaires, que j'ai faits autrefois dans les ateliers de M. Porro, sur des épreuves de 0m.14 de diamètre, m'en ont donné l'assurance lorsque je recommandais, il y a un quart de siècle, la photographie pour les passages de Vénus. Il serait bien surprenant, d'ailleurs, que cet admirable procédé, qui réussit déjà si bien pour la mesure des groupes stellaires les plus délicats, échouât pour les passages de Vénus, c'est-à-dire dans les circonstances qui se prêtent le mieux à son emploi.

Cette parallaxe de 8″.813, qui me paraît être définitive, coïncide justement avec celle que Laplace avait adoptée dans la *Mécanique céleste* (27″.2 = 8″.812). »

— Les anguilles mâles, comparées aux femelles ; par M. Ch. Robin.

— Considérations générales sur la faune carcinologique des grandes profondeurs de la mer des Antilles et du golfe du Mexique ; par M. Alph. Milne-Edwards.

— Nouvelles recherches cliniques, propres à démontrer que le cervelet est le centre nerveux coordinateur des mouvements nécessaires à la station et à la marche, considérées sous toutes leurs formes et espèces ; par M. Bouillaud. — Voici un passage du Mémoire de l'illustre clinicien, qui, on le sait, ne croit pas au phonographe :

« Depuis l'année 1828, c'est-à-dire depuis un demi-siècle passé, je n'ai pas cessé, chaque année, soit de recueillir moi-même, soit de trouver chez d'autres auteurs, de nombreuses observations confirmatives de celles contenues dans mes premières recherches. Et cependant la doctrine qu'elles proclament n'est encore enseignée dans aucune École de médecine, reconnue dans aucune Académie ou Société de médecine, et jamais, que je sache, dans cette grande Académie des sciences de l'Institut, elle n'a été le sujet d'une communication *ex professo*.

C'est pour cela que, par une hardiesse dont je ne me croyais pas capable et bien faite pour exciter quelque surprise, je suis venu aujourd'hui tenter un dernier effort pour une cause sur la vérité de laquelle il n'existe dans mon esprit aucune espèce de doute, de sorte que si, par impossible, selon moi, quelqu'un présentait une seule observation authentique, *irréprochable*, d'une altération suffisamment étendue et profonde du cervelet, sans nulle lésion des mouvements nécessaires à la station et à la progression, je renoncerais, comme je le devrais, à ce qui me semble actuellement une vérité si fermement démontrée, mais avec une telle stupéfaction, que désormais je ne serais plus certain de l'existence du Soleil ou de ma propre existence, ni même de la vérité des propositions d'Euclide. »

— Sur les réseaux de cassures ou diaclases qui coupent la série des terrains stratifiés. Nouveaux exemples fournis par les couches crétacées aux environs d'Étretat et de Dieppe ; par M. Daubrée.

— Sur les fonctions fuchsiennes. Note de M. H. Poincaré.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une Notice sur Guillaume-Philippe Schimper, sa vie et ses travaux ; par M. Ch. Grad.

— M. Dumas dépose sur le bureau, de la part de M. Charpentier, ingénieur civil, une lettre adressée par Ampère à la commission administrative de l'Académie, qu'il s'empresse de mettre à la disposition de la Compagnie. La lettre dont il s'agit nous apprend que notre illustre confrère avait dépensé, pour établir les appareils au moyen desquels il a fondé l'électricité dynamique, une première somme de 1500 francs, et qu'il se trouvait en présence d'une seconde somme à payer, s'élevant à 2000 francs. Ampère avait obtenu déjà le concours de l'Académie à la première occasion ; il le réclame pour la seconde. Ce concours ne lui fit pas défaut.

On voit ce qu'un homme de génie peut faire, au profit de la civilisation, avec une somme de 3500 francs, et ce que devient, en telle occasion, une avance dont le produit se chiffre aujourd'hui par centaines de millions.

— Sur une classe d'intégrales abéliennes et sur certaines équations différentielles. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Du pouvoir refroidissant des gaz et des vapeurs. Note de M. Witz, présentée par M. Desains.

— Sur les surfaces de révolution limitant les liquides dénués de pesanteur. Note de M. A. Terquem, présentée par M. Faye.

— Sur la radiophonie. Troisième Note de M. E. Mercadier, présentée par M. A. Cornu. — « Il résulte de mes anciennes et nouvelles expériences : 1° que les effets radiophoniques

sont des effets *thermiques* et non *lumineux*; 2° que ce sont les gaz échauffés et refroidis alternativement qui les produisent, et non les solides et les liquides.

Le mécanisme des effets remarquables découverts par M. G. Bell se trouve donc ainsi élucidé.

Dans une prochaine communication, j'indiquerai le moyen de *multiplier* ces effets, de façon à pouvoir, je l'espère, les faire entendre à distance.

— Miroirs magiques en verre argenté. Note de M. L. Laurent, présentée par M. A. Cornu.

— Sur les bases pyridiques. Note de M. Œchsner de Coninck, présentée par M. Wurtz.

— Sur l'histolyse des muscles de la larve, durant le développement postembryonnaire des diptères. Note de M. H. Viallanes, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur une nouvelle larve de cestoïde, appartenant au type du cysticerque de l'Arion. Note de M. A. Villot.

— Sur une forme nouvelle d'organe segmentaire chez les Trématodes. Note de M. E. Macé, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Recherches sur la circulation et la respiration des Ophiures. Note de M. N. Apostolidés, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur un procédé de coloration des infusoires et des éléments anatomiques pendant la vie. Note de M. A. Certes, présentée par M. Vulpian. — « Le *bleu de quinoléine* ou *cyanine* est, par excellence, le réactif de la matière grasse. Les réactions diverses qu'il produit dans la *même cellule* sont donc une nouvelle preuve à l'appui de la diversité de composition chimique du protoplasma cellulaire et du protoplasma nucléaire que M. Balbiani avait signalée il y a déjà longtemps, en étudiant l'action du carmin sur le noyau des infusoires.

En résumé, d'après les observations qui précèdent, l'introduction de ce réactif dans la technique des infusoires constitue un précieux moyen d'étude des phénomènes intimes de la vie cellulaire. Il décèle dans le protoplasma extra-nucléaire la présence de matières grasses qui font absolument défaut dans les noyaux et dans les nucléoles. Enfin la science se trouve débarrassée de cette opinion erronée que la cellule *vivante* est impénétrable aux réactifs colorants.

Si ces conclusions sont suffisamment justifiées par les faits, comme je l'espère, la physiologie paraît appelée, comme l'histologie, à faire son profit des procédés de coloration des tissus vivants (1). »

— Sur la permanence de l'acide cyanhydrique, pendant un mois, dans le corps d'animaux intoxiqués avec cette substance pure. Note de M. Ch. Brame.

Il résulte des expériences de l'auteur :

« 1° Que l'acide prussique pur conserve parfaitement, pendant un mois, les animaux auxquels il a été administré en quantité suffisante;

2° Qu'il se maintient dans les tissus et notamment dans ceux de l'estomac, pendant le même temps;

3° Qu'il paraît s'unir intimement aux tissus des animaux. Chez les carnivores, il est difficile de l'extraire par distillation; au contraire, il est facile de le retirer, par la même voie, des tissus d'un animal herbivore. »

— M. Delaurier adresse une Note concernant l'emploi de la lumière électrique, pour l'observation par transparence des corps organisés.

A cinq heures, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 28 février. — De l'atténuation des virus et de leur retour à la virulence; par M. L. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux. —

---

(1) Sur les indications obligeantes de M. le docteur Henneguy, je suis arrivé à des résultats analogues avec le *brun d'aniline* dit *brun Bismarck*.

« Dans de précédentes publications, M. Pasteur a fait connaître le premier exemple d'atténuations d'un virus par les seules ressources de l'expérimentation. Formé d'un microbe spécial d'une extrême petitesse, ce virus peut être multiplié par des cultures artificielles en dehors du corps des animaux. Ces cultures, abandonnées sans contamination possible de leur contenu, éprouvent, avec le temps, des modifications plus ou moins profondes dans leur virulence. L'oxygène de l'air s'est offert comme le principal auteur de ces atténuations, c'est-à-dire de ces amoindrissements dans la facilité de multiplication du microbe; car il est sensible que la virulence se confond dans ses activités diverses avec les diverses facultés de développement du parasite dans l'économie.

Il n'est pas besoin d'insister sur l'intérêt de ces résultats et de leurs déductions. Chercher à amoindrir la virulence par des moyens rationnels, c'est fonder sur l'expérimentation l'espoir de préparer avec des virus actifs, de facile culture dans le corps de l'homme ou des animaux, des virus-vaccins de développement restreint, capables de prévenir les effets mortels des premiers. Aussi l'auteur a-t-il appliqué tous ses efforts à la recherche de la généralisation possible de l'action de l'oxygène de l'air dans l'atténuation des virus. (Voir, à la séance de l'Académie de médecine, les explications données par M. Bouley des procédes de M. Pasteur.)

Dans la communication d'aujourd'hui, M. Pasteur montre comment un virus atténué peut rentrer en possession de son action primitive. Le secret de ces retours à la virulence est tout entier, présentement, dans des cultures successives dans le corps de certains animaux.

« Notre bactéridie, dit M. Pasteur, inoffensive pour les cobayes, ne l'est pas à tous les âges de ces animaux; mais qu'elle est courte la période de la virulence! Un cobaye de plusieurs années d'âge, d'un an, de six mois, d'un mois, de quelques semaines, de huit jours, de sept, de six jours ou même moins, ne court aucun danger de maladie et de mort par l'inoculation de la bactéridie affaiblie dont il s'agit; celle-ci, au contraire, et tout surprenant que paraisse ce résultat, tue le cobaye d'un jour. Il n'y a pas eu encore d'exception sur ce point dans nos expériences. Si l'on passe alors d'un premier cobaye d'un jour à un autre, par inoculation du sang du premier au second, de celui-ci à un troisième, et ainsi de suite, on renforce progressivement la virulence de la bactéridie, en d'autres termes son accoutumance à se développer dans l'économie. Bientôt, par suite, on peut tuer les cobayes de trois et de quatre jours, d'une semaine, d'un mois, de plusieurs années, enfin les moutons eux-mêmes. La bactéridie est revenue à sa virulence d'origine. Sans hésiter, quoique nous n'ayons pas encore eu l'occasion d'en faire l'épreuve, on peut dire qu'elle tuerait les vaches et les chevaux; puis elle conserve cette virulence indéfiniment, si l'on ne fait rien pour l'atténuer de nouveau.

En ce qui concerne le microbe du choléra des poules, lorsqu'il est arrivé à être sans action sur ces dernières, on lui rend la virulence en agissant sur des petits oiseaux, serins, canaris, moineaux, etc., toutes espèces qu'il tue de prime-saut. Alors, par des passages successifs dans le corps de ces animaux, on lui fait prendre peu à peu une virulence capable de se manifester de nouveau sur les poules adultes.

Ai-je besoin d'ajouter que, dans ce retour à la virulence et chemin faisant, on peut préparer des virus-vaccins à tous les degrés de virulence pour la bactéridie et qu'il en est ainsi pour le microbe du choléra?

Cette question du retour à la virulence est du plus grand intérêt pour l'étiologie des maladies contagieuses.

Je terminais ma communication du 26 octobre dernier en faisant remarquer que l'atténuation des virus par l'influence de l'air doit être un des facteurs de l'extinction des grandes épidémies. Les faits qui précèdent, à leur tour, peuvent servir à rendre compte de l'apparition dite *spontanée* de ces fléaux. Une épidémie qu'un affaiblissement de son virus a éteinte peut renaître par le renforcement de ce virus sous certaines influences. Les récits que j'ai lus d'apparition spontanée de la peste me paraissent en offrir des exemples, témoin le peste de Benghazi, en 1856-1858, dont l'éclosion n'a pu être rattachée à une contagion d'origine. La peste est une maladie virulente propre à certains pays.

Dans tous ces pays, son virus atténué doit exister, prêt à y reprendre sa forme active quand des conditions de climat, de famine, de misère, s'y montrent de nouveau. Il est d'autres maladies virulentes qui apparaissent *spontanément* en toutes contrées : tel est le typhus des camps. Sans nul doute, les germes des microbes, auteurs de ces dernières maladies, sont partout répandus. L'homme les porte sur lui ou dans son canal intestinal sans grand dommage, mais prêts également à devenir dangereux lorsque, par des conditions d'encombrement et de développement successifs à la surface des plaies, dans des corps aflaiblis ou autrement, leur virulence se trouve progressivement renforcée. »

— Action des hydracides sur les sels halogènes renfermant le même élément. Note de M. Berthelot. — « En résumé, les chlorures alcalins, aussi bien que les chlorures métalliques proprement dits, absorbent à froid le gaz chlorhydrique; les bromures alcalins, aussi bien que les bromures métalliques, absorbent à froid le gaz bromhydrique. Cette réaction donne lieu à un dégagement de chaleur; enfin, les composés formés par le dernier gaz dégagent de l'hydrogène sous l'influence du mercure, dans des conditions où le gaz libre n'en produit pas.

Je crois qu'il est permis de conclure de ces observations que les composés formés par l'union d'un hydracide et d'un sel halogène renfermant le même élément existent aussi bien dans le cas des sels alcalins, où ils sont signalés par l'absorption du gaz, par le dégagement de chaleur et par des réactions spéciales, que dans le cas des sels métalliques proprement dits, où ils ont été obtenus cristallisés. Dans les deux cas, ils sont en partie dissociés.

De tels composés, loin d'être exceptionnels, représentent, au contraire, un ordre de corps fort général en chimie. Dans l'ordre des acides monobasiques, les acétates et formiates acides sont connus depuis longtemps; M. Ditte a signalé récemment les azotates acides. Dans un cercle plus étroit d'analogies, on doit rappeler les fluorhydrates des fluorures alcalins. Les chlorhydrates de chlorures et les bromhydrates de bromures sont des composés du même genre, qui se distinguent seulement par une moindre stabilité. Tous ces corps jouent dans la mécanique chimique un rôle important et sur lequel j'aurai occasion de revenir. »

— M. de Lesseps présente à l'Académie la cinquième série des *Lettres, Journal et documents pour servir à l'histoire du canal de Suez.* « La durée des travaux de ce canal, dit-il, n'a été réellement que de sept années. C'est à peu près le terme prévu pour l'exécution du canal de Panama, qui commence actuellement sans avoir à subir, comme celui de Suez, la phase des difficultés politiques, des négociations et des opérations préparatoires dans un désert privé de toutes ressources. »

— M. Résal fait hommage à l'Académie du tome VI de son *Traité de mécanique générale.* Ce volume traite des voûtes, des ponts en charpente, des constructions métalliques, de la navigation intérieure et des travaux maritimes. Ce magnifique ouvrage a pour éditeur M. Gauthier-Villars.

— M. le Secrétaire perpétuel présente à son tour la vingt-quatrième année de l'*Année scientifique et industrielle,* toujours très-réussie, de M. L. Figuier. Cet annuaire est le seul qui se lise encore. Il ne tire pas à moins de 15,000 exemplaires ! et nous dirons, c'est justice.

— Sur l'action désinfectante et antiputride des vapeurs de l'éther azoteux; par M. Peyrusson.

« Dans une précédente communication, j'ai eu l'honneur d'annoncer à l'Académie que l'azotite d'éthyle, ou éther azoteux éthylique, en vapeur, communiquait à l'air les réactions de l'ozone, et qu'il était complétement inoffensif. Je concluais de ces faits qu'il pourrait avantageusement être employé à purifier l'air des locaux habités, car la théorie des décompositions chimiques qu'il éprouve indique qu'il doit être plus efficace que l'ozone lui-même pour détruire les impuretés qui peuvent se trouver dans l'air.

Aujourd'hui, je viens rendre compte à l'Académie des expériences que j'ai faites pour la démonstration de cette manière de voir.

Dans une première série d'expériences, je me suis placé au point de vue antiseptique; mais je me suis attaché à n'opérer que sur l'air ambiant en évitant le mélange direct avec la matière organique en expérience. A cet effet, j'ai pris des bocaux de 3 litres de capacité environ dans lesquels j'ai mis des substances altérables : viande, sang, solution sucrée, œufs battus, puis j'ai introduit dans ces bocaux des petits flacons débouchés qui contenaient un peu d'azotite d'éthyle mélangé à de l'alcool ou la préparation que j'indiquerai plus loin; j'ai fermé ensuite ces grands bocaux d'une façon incomplète et seulement pour éviter une évaporation trop rapide de l'éther. Dans ces conditions, il n'y avait pas contact direct entre la matière en expérience et l'éther, dont les vapeurs se répandaient simplement dans l'atmosphère du grand bocal. De plus, je ferai observer que je me mettais ainsi dans des conditions tout à fait analogues à celles dans lesquelles ce corps doit être employé, l'atmosphère du bocal représentant l'atmosphère d'un appartement fermé.

Voici, du reste, le résultat de mes expériences :

J'ai pris des œufs frais, que j'ai battus ensemble (blancs et jaunes) et que j'ai divisés ensuite dans cinq bocaux ainsi disposés :

Le premier, qui servait de témoin, a été abandonné tel quel. Au bout de quatre jours, l'œuf, qui formait d'abord un liquide jaune au fond duquel il y avait un dépôt granulé, s'est coagulé peu à peu; l'odeur bien connue d'œuf pourri a commencé à se développer, et, au bout de dix jours, elle était insupportable; puis, il s'est produit une coloration gris foncé qui a envahi peu à peu toute la masse.

Dans le deuxième bocal, j'ai introduit un flacon qui contenait du chlorure de chaux humide. L'odeur du chlore dégagé n'a pas tardé à être forte et a persisté pendant toute la durée de l'expérience; la coagulation a eu lieu dès le sixième jour et l'altération a été aussi manifeste que dans le bocal témoin.

Dans le troisième bocal, j'ai mis un flacon à ouverture un peu large qui contenait de l'acide phénique concentré, dont l'odeur forte eut bien vite envahi le bocal à un degré tel, qu'il n'aurait certainement pas été possible de la supporter, et cependant l'altération de l'œuf n'a pour ainsi dire pas été retardée : coagulation, teinte gris foncé comme dans le bocal témoin, odeur putride, sensiblement la même, s'ajoutant à celle de l'acide phénique.

Dans le quatrième bocal, j'ai introduit un petit flacon contenant de l'azotite d'éthyle mélangé d'alcool. Dans ce bocal, la conservation de l'œuf a été complète pendant les trois mois que l'expérience a duré. Il ne s'est produit aucune odeur autre que l'odeur très-douce et très-faible de l'azotite d'éthyle. Non-seulement, il n'y a eu aucune trace d'altération, mais, à mon grand étonnement, je puis le dire, la coagulation elle-même n'a pas eu lieu et l'œuf est resté exactement dans l'état où je l'avais mis.

Dans le cinquième bocal, j'ai fait circuler un courant d'air ordinaire pénétrant lentement au moyen d'un tube de $0^{m}.01$ de diamètre environ, et dont l'intérieur contenait deux fils en platine communiquant avec une petite bobine, et entre lesquels il partait continuellement des décharges obscures. Dans ces conditions, la putréfaction a été retardée de huit jours environ; mais, au bout de ce temps, elle a commencé et elle a continué, plus lentement, il est vrai, mais sans arrêt.

En dehors de ces expériences de laboratoire, il a été fait quelques essais par les médecins de Limoges, que je crois devoir énumérer rapidement.

La salle Saint-Jean de l'hôpital de Limoges, dans le service du docteur Chenieux, contient douze lits occupés par des vieillards infirmes, et sa capacité n'est que de 280 mètres cubes. Aussi, le matin, en particulier, il y a une odeur très-forte, presque repoussante. On a mis dans cette salle trois tasses contenant chacune environ 30 grammes d'éther dilué, et l'odeur a été enlevée.

M. le docteur Raymond l'a employé pour purifier l'air d'une crèche où il y avait une mauvaise odeur qui a été complétement détruite.

M. le docteur Boudet s'en est servi pour assainir l'air d'une salle où il y avait une forte odeur, occasionnée par des excroissances phagédéniques, et a obtenu un bon résultat.

M. le docteur Louis Bleynie en a fait mettre dans une chambre où l'on conservait un cadavre pendant quatre jours, et il ne s'est manifesté aucune odeur. Le même médecin s'en est aussi servi dans la chambre d'un couvent occupée par une malade atteinte de variole, et le cas est resté unique dans la communauté.

M. le docteur de Conveau l'a également utilisé avec succès pour prévenir et combattre l'infection dans la chambre d'un homme très-gros dont on avait à conserver le cadavre pendant trois jours. Il l'a aussi employé dans une institution où deux enfants avaient la coqueluche, et non-seulement ces deux cas sont restés isolés, mais il a constaté une amélioration à partir du moment où l'on a mis de l'éther.

Enfin, MM. les docteurs Raymondaud et Francis Bleynie l'ont aussi employé avec avantage.

Il résulte de ces expériences que cet éther, ainsi, du reste, que la théorie chimique me l'avait fait pressentir, est doué d'un pouvoir désinfectant remarquable; il a, de plus, l'avantage d'avoir une odeur douce, agréable, et d'être complétement inoffensif.

J'ai voulu alors expérimenter ce que donnerait un simple mélange d'alcool et d'acide azotique et je me suis arrêté à la formule suivante :

Alcool à 90 degrés.............	4 parties.
Acide azotique à 36 degrés.....	1 —

Dans ces proportions, les produits secondaires de la réaction ne sont nullement incommodes et l'on ne perçoit pas d'odeur acide.

J'ai répété les expériences que je viens de décrire en employant ce mélange à la place d'azotite d'éthyle et j'ai obtenu pour toutes des résultats aussi satisfaisants qu'en employant l'éther pur en solution alcoolique. »

— M. L. Saltet, M. Alph. Picart, prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la section de géométrie, par le décès de M. Chasles.

— Sur une nouvelle définition de la surface des ondes. Note de M. G. Darboux.

— Sur le développement du produit infini $(1 - x)(1 - x^2)(1 - x^3)(1 - x^4)$..... Note de M. J. Franklin, présentée par M. Hermite.

— Sur la radiophonie. Note de M. E. Mercadier. — « En continuant mes études sur les effets que j'appellerai dorénavant *thermophoniques*, produits par une radiation intermittente tombant sur une paroi noircie, renfermée dans un tube de verre dont l'une des extrémités est reliée à un cornet acoustique, j'ai obtenu des résultats nouveaux qui confirment mes précédentes conclusions et qui pourront être susceptibles d'applications scientifiques.

D'abord, j'ai pu constituer des appareils qu'on peut appeler des *piles thermophoniques* ou des *thermomultiplicateurs phoniques*, par analogie avec les thermomultiplicateurs électriques, qui servent dans l'étude de la chaleur rayonnante.

L'étude de ces sortes de piles thermophoniques m'a montré clairement que l'air de mes nouveaux tubes récepteurs vibrait longitudinalement. » L'auteur fait construire des appareils pour continuer ses expériences.

— Application des franges de Talbot à la détermination des indices de réfraction des liquides. Note de M. Hurion, présentée par M. Berthelot.

— Sur le déplacement de la soude du chlorure de sodium par l'hydrate de cuivre. Note de M. D. Tommasi. — « L'hydrate de cuivre humide possède la singulière propriété de mettre en liberté une certaine quantité d'alcali, lorsqu'il est mis en présence de certaines solutions salines, telles que le chlorure de sodium, de potassium, le bromure de potassium, le sulfate de soude, etc. Le déplacement de l'alcali par l'hydrate de cuivre a lieu même à une basse température (4 à 5 degrés).

Avec le chlorure de sodium chimiquement pur, par exemple, la réaction est pour ainsi

dire instantanée; il suffit de mettre en contact une solution de chlorure de sodium à 10 pour 100, avec de l'hydrate de cuivre bien lavé et humide, pour que le liquide qui surnage acquière, en quelques minutes, une réaction franchement alcaline, qui devient plus manifeste par l'action du temps. Quant à l'hydrate de cuivre, il se transforme en une poudre d'un vert pâle, qui renferme du chlore. Le même fait s'observe si l'on ajoute quelques gouttes d'acide acétique à la solution de chlorure de sodium, de façon à la rendre légèrement acide. Une solution de chlorure de potassium chimiquement pur, mise en présence de l'hydrate de cuivre, donne des résultats identiques à ceux que donne le chlorure de sodium.

J'ai cherché à déterminer quelle est la quantité de soude mise en liberté, dans la réaction de l'hydrate de cuivre sur le chlorure de sodium.

On a obtenu dans trois expériences :

0.096	pour 100	de NaHO
0.2772	—	—
0.080	—	—

J'ajouterai que le carbonate de cuivre humide possède aussi la propriété de déplacer l'alcali des chlorures alcalins. »

— Sur les chaleurs de combustion de quelques alcools de la série allylique et des aldéhydes qui leur sont isomères. Note de M. W. Longuinine, présentée par M. Berthelot.

— Sur les produits de dédoublement des matières protéiques. Note de M. A. Bleunard.

— Sur un homologue synthétique de la pelletiérine. Note de M. A. Etard, présentée par M. Cahours. — « L'hydrogène contenu dans le chlorhydrate d'ammoniaque se comporte comme un réducteur vis-à-vis de la glycérine, en éliminant les oxhydriles de celle-ci à l'état d'eau. Le produit résultant de cette réaction est un alcaloïde oxygéné renfermant C^6H^9AzO, correspondant, comme isomère, à une des nombreuses hydroxypicolines que la théorie de la série pyridique fait prévoir, et que j'appellerai *hydroxypicoline* pour cette raison.

On prépare l'hydroxypicoline en soumettant à la distillation la plus lente possible un mélange de 50 grammes de sel ammoniac et de 300 grammes de glycérine industrielle non desséchée. Le produit de la distillation, traité par de la soude concentrée, fournit 40 grammes d'une huile jaunâtre constituée par l'alcaloïde presque pur, qui, séparé à l'entonnoir ou, mieux, distillé dans la vapeur d'eau, transformé en chlorhydrate, filtré et régénéré par la potasse, bout, après fractionnement, à 155 degrés.

L'hydroxypicoline est un liquide d'une densité de 0.008 à 13 degrés, incolore, réfringent, doué d'une forte odeur pyridique et vireuse. Sa saveur est âcre; elle bout à 155 degrés, sans décomposition, et se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est une base forte, bleuissant le tournesol rougi et répandant des fumées blanches en présence de l'acide chlorhydrique. La base libre, traitée par l'acide sulfurique et le bichromate de potasse, donne une matière verte par voie de réduction; les sels d'argent et d'or sont également réduits. Le chlorure de platine ne produit pas de précipité dans les solutions acides et concentrées d'hydroxypicoline.

Dans la distillation sèche de l'acroléine ammoniaque, la picoline résulterait, selon Claus, du dédoublement d'une base intermédiaire renfermant $C^6H^7Az + H^2O$; mais cette base, précipitable par le chlorure de platine et non volatile, ne présente aucune analogie avec l'alcaloïde que je décris. Au contraire, les propriétés réductrices de l'hydroxypicoline, ses réactions et sa volatilité la rapprochent de la base $C^8H^{13}AzO$, obtenue par M. Wurtz dans la distillation de l'aldol ammoniaque et surtout de la base de même formule, bouillant à 185 degrés, extraite par M. Tanret de l'écorce du grenadier et appelée par lui *pelletiérine*. L'hydroxypicoline est, d'après sa formule, le deuxième homologue inférieur de la pelletiérine.

Oxydé par l'acide azotique étendu de son volume d'eau, l'alcaloïde dérivé de la glycé-

rine fournit de la pyridine en petite quantité, en même temps que de fortes proportions d'acides carbonique et cyanhydrique.

La potasse fondante l'altère lentement avec dégagement d'hydrogène. La formule développée qui, d'après ces réactions et le mode de préparation, représente le mieux l'hydroxypicoline, est la suivante :

$$C^5H^4Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^2, OH, \\ H^2. \end{matrix} \right.$$

Je poursuis ces recherches en examinant l'action d'autres sels ammoniacaux sur la glycérine. »

— Sur une cause d'altération des toiles. Note de M. Balland. — « Je dois à M. le docteur Tripier quelques documents laissés par son père, ancien pharmacien en chef de l'armée d'Afrique. Parmi ces documents, se trouve un Rapport qui n'a pas été livré à la publicité et qu'il me paraît intéressant de faire connaître, bien qu'il porte la date de 1847.

L'Administration de la guerre avait reçu à Alger, venant de France, six mille draps de lit en toile de chanvre, de couleur rouille très-légèrement prononcée, mais ayant tous les caractères physiques d'un tissu bien fabriqué. Cette toile se conservait parfaitement tant qu'elle n'était pas mise en service. A la première lessive, elle présentait des taches ombrées, qui résistaient au savonnage et disparaissaient en partie par le séchage au grand air. Pliée ensuite et abandonnée sur des rayons pendant un certain temps, elle se désagrégeait par places, dès qu'on voulait s'en servir.

La résistance des effets confectionnés avec d'autre toile, et soumis en même temps à la même lessive, éloignait toute apparence d'une action érosive de la part du liquide lixiviel.

M. Tripier reconnut que la toile en question devait son apprêt jaunâtre à la présence d'un oxyde de fer, obtenu probablement en passant à la chaux le tissu imprégné d'une solution étendue de sulfate de fer.

« La teinte noire, dit-il, remarquée à la sortie du cuvier, est due à du sulfure de fer produit par les sulfures alcalins contenus dans les soudes artificielles et la rouille fixée sur l'étoffe. Ce sulfure est passé, comme je l'ai observé, à l'état de sulfate au contact de l'air, par une sorte de combustion qui a dû intéresser la toile; de plus, l'affinité du tissu pour la base du nouveau sel élimine une partie de l'acide, qui réagit sur lui et le brûle. »

Le conseil fut donné de laver de nouveau les draps après le séchage, et de les rincer dans de l'eau alcalisée.

Depuis, on a constaté que les calicots teints ou imprimés en *rouille* ou *chamois*, à l'aide de sels de fer, se brûlaient parfois après un court usage. M. Kuhlmann, en 1859, a aussi rattaché ce fait à un phénomène de combustion lente : le peroxyde de fer déposé sur l'étoffe serait désoxygéné partiellement par les éléments du tissu et ramené à l'état de protoxyde. Ce protoxyde, absorbant peu à peu l'oxygène de l'air, redeviendrait peroxyde et céderait de nouveau son oxygène au tissu, pour repasser à l'état de protoxyde et reprendre à l'air une nouvelle dose d'oxygène. Ce double effet, se répétant sans cesse, amènerait rapidement l'altération du tissu. »

— Contribution à l'étude de la trichinose. Note de M. J. Chatin.

— Contribution à l'action physiologique de l'urée et des sels ammoniacaux; par MM. Ch. Richet et R. Moutard-Martin.

— Sur la nature inflammatoire des lésions produites par le venin du serpent bothrops; par MM. Couty et de Lacerda.

— Sur les altérations pulmonaires produites par le séjour prolongé dans les chambres d'épuration des usines à gaz. Note de M. Poincaré. — *Conclusion* : « Il n'est pas tout à fait sans danger de conduire dans les salles d'épuration les enfants atteints de coqueluche. » Ajoutons qu'un rapport lu à l'Académie de médecine a fait justice des prétendues guérisons attribuées à ces émanations.

— Rapport du cylindre-axe et des cellules nerveuses périphériques avec les organes des sens chez les insectes. Note de MM. J. Kuncklel et J. Gazagnaire.

— Sur le bourgeonnement du pyrosome. Note de M. L. Joliet.

— Ancienneté de l'*Elephas primigenius* dans le bassin sous-Pyrénéen. Note de M. A. Caraven-Cachin.

A quatre heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 7 mars. — Sur les observations de contact faites pendant le passage de Vénus, du 8 décembre 1874; par M. V. Puiseux.

— Sur les déplacements réciproques des hydracides. Note de M. Berthelot.

— Cellules spiralées de très-grande longueur. Note de M. A. Trécul.

— Note sur la photographie de la lumière cendrée de la Lune; par M. J. Janssen.

— De la présence des trichines dans les viandes de porc d'importation américaine; par M. Bouley. — « L'opinion publique s'est beaucoup préoccupée, ces derniers jours, de la présence des trichines dans les viandes de porc qui nous sont expédiées d'Amérique. On a semblé croire que c'était là un fait nouveau qui constituait, pour la santé publique, un danger auquel elle n'avait pas encore été exposée. Il y a là une erreur que je crois utile de rectifier, pour qu'on se fasse des choses une idée plus juste et qu'on ne se laisse pas aller à des craintes exagérées.

L'importation des viandes de porc d'Amérique date d'assez longues années déjà, ce qui veut dire qu'il y a déjà longtemps que nous sommes exposés à la trichinose par leur usage, car l'infection de ces viandes par ce parasite ne date pas du jour où sa présence y a été constatée par l'inspection, telle qu'elle se fait actuellement. Autrefois, on ne le voyait pas, parce que les agents du service sanitaire d'inspection n'étaient que de simples praticiens de métier, qui ne se servaient que de leurs yeux pour juger des qualités des viandes. Mais actuellement que l'inspection est confiée à des vétérinaires, initiés dans les Écoles à l'usage du microscope, ce qui était invisible pour les inspecteurs d'autrefois a pu être reconnu par ceux d'aujourd'hui, et c'est ainsi que la trichine a été signalée. Mais cela ne signifie pas qu'elle n'existe que d'aujourd'hui; elle existait avant sans que l'on s'en doutât.

Cependant, la trichinose est une maladie qu'on peut dire inconnue en France. Le seul fait constaté, il y a une douzaine d'années, à Crépy-en-Valois, provenait d'un porc d'origine française. D'où vient cette sorte d'immunité dont nous paraissons avoir le privilége? On peut dire, sans doute, qu'il en est de cette maladie sur l'homme comme de la trichine dans les viandes de porc, c'est-à-dire que jusqu'à présent elle a été méconnue et que notre immunité est plus apparente que réelle. Je ne crois pas cette interprétation admissible. Une maladie ne reste plus méconnue, d'ordinaire, quand une fois la possibilité de son existence a été démontrée par un observateur plus clairvoyant que les autres. Avant que Rayer eût mis en évidence que l'homme était susceptible de contracter la morve, par la transmission au cheval d'une maladie particulière dont il avait constaté l'existence et reconnu la nature sur un palefrenier couché dans une des salles de l'hôpital de la Charité, cette maladie passait sous les yeux des médecins sans que sa signification fût reconnue. Mais, après la démonstration de Rayer, tout le monde vit clair, et les cas de morve sur l'homme semblèrent se multiplier, non pas qu'ils fussent devenus, en réalité, plus nombreux, mais parce qu'on savait mieux voir. Il en eût été de même, à coup sûr, de la trichinose humaine, si elle existait réellement en France. Tous les médecins savent que dans un pays voisin, en Allemagne, elle apparaît fréquemment, sous la forme de petites épidémies locales. Point de doute qu'ils n'y soient attentifs et qu'ils ne l'eussent reconnue, dans les hôpitaux particulièrement, où les autopsies permettent de compléter les observations.

On peut donc inférer du silence des médecins français, à l'endroit de cette maladie, que nous en sommes exemptés. Pourquoi cela? Grâce, sans aucun doute, à nos habitudes culinaires. La trichine ne supportant pas une température supérieure à 70 degrés, si la tri-

chinose n'existe pas en France, cela doit dépendre de ce que la cuisson de la viande de porc y est assez complète pour éteindre la vitalité des trichines qui peuvent infester cette viande. D'où cette conclusion, que la trichinose ne constitue pas pour nous un danger aussi sérieux que dans les pays où l'on mange la viande de porc à l'état de crudité ou de cuisson incomplète. On peut même dire qu'il y a des aliments dont l'usage est plus dangereux que celui des viandes de porc infestées de trichines : les moules, par exemple, qui causent des accidents si fréquents.

Cependant l'opinion publique, fortement émue par l'annonce de l'existence des trichines dans les viandes de porc d'importation d'Amérique, a déterminé M. le Ministre de l'agriculture à proposer au Président de la République de rendre un décret d'interdiction d'importation contre ces viandes, afin de donner le temps d'étudier la question de savoir s'il ne serait pas possible de les soumettre à une inspection qui donnât à l'hygiène publique une garantie suffisante. Cette étude pouvait être faite sur le stock de ces viandes actuellement en magasin au Havre. Fallait-il en prohiber l'usage, ou pouvait-on en autoriser la livraison à la consommation publique après qu'elles auraient été soumises à un examen sanitaire complet?

M. le ministre m'a donné la mission de me rendre au Havre pour voir s'il était possible d'y organiser un service sanitaire qui pût répondre à cette exigence. J'y suis allé lundi dernier, et j'ai cru pouvoir conclure, d'après ce que j'ai vu et d'après les renseignements que j'ai recueillis, qu'un service de cette nature pouvait être organisé d'une manière efficace, en imitant, pour la recherche des trichines dans les échantillons des viandes, ce que M. Pasteur avait fait dans le Gard pour la recherche, dans les œufs de vers à soie, des corpuscules dits de Cornalia, c'est-à-dire en initiant aux préparations microscopiques un nombre suffisant d'enfants et de jeunes filles, pour que, grâce à leur assistance, l'inspection des échantillons de viandes pût être faite par les agents du service sanitaire avec une célérité qui répondit aux exigences de la situation. Déjà un vétérinaire préposé à ce service, M. Lefebvre, avait pris l'initiative de se faire assister par de jeunes aides et donné ainsi la preuve de l'efficacité pratique de ce concours. Si l'expérience qui se fait au Havre démontre la possibilité d'une inspection sérieuse, il deviendra possible de concilier les intérêts de la santé et de la consommation publiques et de ne pas maintenir le décret de prohibition contre l'importation des viandes de porc de provenance américaine. »

— Sur la présence de l'alcool dans le sol, dans les eaux, dans l'atmosphère. Note de M. A. Muntz, présentée par M. Hervé-Mangon. — « J'ai montré, dans un travail antérieur, qu'il était possible de déceler des quantités excessivement faibles d'alcool, au moyen de la réaction bien connue qui consiste à transformer ce corps en iodoforme. En concentrant, au moyen de la distillation fractionnée, l'alcool dans un petit volume d'eau, et s'aidant du microscope pour constater la présence de l'iodoforme, on a pu ainsi retrouver facilement $^1/_{300000}$ d'alcool ajouté à de l'eau.

Depuis mes premières recherches, en perfectionnant les procédés opératoires, j'ai réussi à reculer la limite de sensibilité de cette méthode et à retrouver, avec une grande netteté, l'alcool ajouté à l'eau dans des proportions même inférieures à $^1/_{100000}$. Cette réaction peut donc se comparer aux plus délicates de la chimie minérale. Son extrême sensibilité m'a engagé à appliquer ce procédé d'investigation à l'étude de la diffusion de l'alcool dans la nature.

Les appareils dont je me sers, pour la concentration de l'alcool, sont identiques, sauf les dimensions, avec le serpentin ascendant que M. Schlœsing emploie pour le dosage de l'ammoniaque. Une boîte en fer étamé, de 20 litres de capacité, faisant office de ballon, est reliée avec un serpentin ascendant, formé par un tube de plomb large, ayant 10 mètres de longueur, et qui communique avec un réfrigérant. S'agit-il de rechercher l'alcool dans de l'eau, on en introduit 15 litres dans la boîte, on porte à l'ébullition et on distille lentement. On recueille 150 centimètres cubes de liquide, qu'on soumet à un second fractionnement, dans un appareil analogue au premier, mais beaucoup plus petit (1). Dans

(1) Pour empêcher l'ammoniaque qui peut exister dans les matières examinées de se condenser dans les liquides distillés, il convient d'ajouter avant la distillation une petite quantité d'un acide minéral fixe.

ce second fractionnement, on ne recueille que 5 centimètres cubes de liquide, dans lesquels se trouvent concentrées les parties les plus volatiles que contenaient les 15 litres d'eau employés. On les traite par l'iode et le carbonate de soude, à une température modérée.

Au bout de vingt-quatre heures, on décante, au moyen d'une pipette, la plus grande partie de l'eau, en conservant dans le tube le dépôt qui s'est formé. Lorsque le liquide contient de l'alcool, ce dépôt, examiné au microscope, présente des amas d'étoiles à six branches, de formes élégantes et variées, ayant une grande analogie d'aspect avec les cristaux de neige. Plus les quantités d'alcool sont faibles, plus sont régulières, en général, les formes de ces étoiles (1).

Depuis quatre ans, j'ai appliqué cette méthode de recherche aux eaux de rivière et de source, à l'eau de la mer, aux eaux de pluie et de neige. La constance et la netteté des résultats obtenus ne laissent aucun doute sur la présence, dans ces eaux, d'une substance neutre, plus volatile que l'eau et donnant de l'iodoforme. Des eaux de source très-pures ont seules donné des résultats négatifs.

Dans des recherches aussi délicates, la sensibilité même d'un procédé est un danger contre lequel il faut se prémunir, et l'on a dû multiplier les précautions pour se mettre à l'abri de toute cause d'erreur.

Chaque recherche d'alcool était précédée d'une expérience à blanc, faite dans des conditions absolument identiques, mais avec de l'eau préalablement privée, par une longue ébullition, de ses parties les plus volatiles. Ces expériences à blanc ont montré invariablement que les appareils, le mode opératoire et les réactifs employés ne donnent jamais naissance à de l'iodoforme, et que, lorsqu'on obtient cette substance, c'est uniquement aux liquides examinés qu'il faut l'attribuer.

L'alcool préexiste dans les eaux de pluie et de neige. En effet, si l'on se sert, pour la recueillir, de pluviomètres de très-grande dimension, permettant d'obtenir, en quelques minutes, une quantité suffisante pour l'expérience et qu'on distille immédiatement, on constate qu'il se forme autant, sinon plus, d'iodoforme qu'avec l'eau de pluie conservée depuis quelques heures.

Ce n'est pas seulement dans un centre populeux, comme Paris, que les eaux météoriques donnent de l'alcool : les expériences faites à la ferme de l'Institut agronomique, près de Joinville-le-Pont, ont donné les mêmes résultats.

Il est impossible de doser l'alcool de ces eaux. Cependant, on peut déterminer l'ordre de grandeur des quantités qui existent dans les milieux examinés, en opérant d'une manière identique, sur des eaux pures dans lesquelles on a introduit des quantités connues d'alcool. L'eau de Seine et l'eau de pluie, sur lesquelles ont surtout porté nos recherches, donnent des dépôts d'iodoforme, peu différents de ceux qu'on obtient en introduisant, dans 15 litres d'eau, $0^{gr}.015$ d'alcool. C'est donc environ $^1/_{1000000}$ d'alcool que contiendraient les eaux pluviales et l'eau de Seine, soit 1 gramme par mètre cube. La neige et les pluies froides paraissent en contenir des quantités un peu supérieures. La proportion d'alcool dans l'eau de mer est peu différente.

Puisque l'alcool existe dans les pluies, il faut admettre sa présence, à l'état de vapeur, dans l'air, et il nous semble que ce corps doit constituer, au moins en partie, l'élément hydrocarboné que signalent, dans l'atmosphère, les recherches de de Saussure et de M. Boussingault.

Cette diffusion de l'alcool dans la nature s'explique sans difficulté. La surface du globe et le sein des mers contiennent en abondance de la matière organique, qui se trouve incessamment en voie de décomposition. Les organismes multiples, qui travaillent à la destruction de la matière carbonée, remplissent des fonctions diverses; mais presque tous provoquent la formation de l'alcool, en plus ou moins grande quantité.

---

(1) Ces cristaux peuvent être reproduits par la photographie. J'ai l'honneur de placer sous les yeux de l'Académie quelques épreuves obtenues avec des terres et des eaux, ainsi qu'avec des eaux pures auxquelles on a ajouté des quantités connues d'alcool.

M. Berthelot (1) a vu des substances très-diverses donner naissance à de l'alcool, sous l'influence d'agents de fermentation variés. On peut donc admettre une production continue d'alcool, par la destruction de la matière organique. Si cette interprétation est vraie, on doit s'attendre à trouver, dans le sol, cet élément en notables proportions. L'expérience confirme pleinement cette manière de voir.

Les terres pauvres donnent déjà la réaction de l'iodoforme, même lorsqu'on n'opère que sur 100 grammes ou 200 grammes de terre; mais le terreau, et, en général, les terres riches en matières organiques contiennent de grandes quantités d'alcool, à tel point qu'il est possible d'en extraire ce corps en nature et de vérifier ses propriétés essentielles.

Il convient ici de répondre à une objection qui pourrait se produire. L'iodoforme s'obtient par des substances neutres, plus volatiles que l'eau, autres que l'alcool, telles que l'éther, l'alcool méthylique, etc.; le corps carboné volatil, que nous signalons dans l'atmosphère, dans les eaux, est-il forcément de l'alcool normal?

On peut répondre que, de tous ces corps, l'alcool éthylique est le seul qui se forme, dans la nature, en grande quantité; sa présence, en de notables proportions, s'explique donc bien plus aisément que celle des corps similaires. Mais la formation, bien constatée, de l'alcool dans le sol ne peut laisser subsister aucun doute.

Ces recherches montrent donc que l'alcool se forme abondamment à la surface du globe, dans le sol et dans le sein des mers, par la décomposition de la matière organique et que, obéissant aux lois de la tension des vapeurs, il se répand dans l'atmosphère, d'où il est éliminé avec les eaux météoriques. »

— M. Despeyrous annonce à l'Académie qu'une statue doit être prochainement élevée à Fermat, dans sa ville natale, à Beaumont (Tarn-et-Garonne).

— Observations des taches, des facules et des protubérances solaires, faites à l'Observatoire du Collége romain pendant le dernier trimestre 1880. Lettre de M. P. Tacchini à M. le Président.

— M. Ch. Trépied adresse des *Observations de la Lune, faites à l'Observatoire d'Alger, pendant les mois d'octobre, novembre et décembre 1880*. Il adresse également des *Observations des phénomènes des satellites de Jupiter, faites à l'Observatoire d'Alger pendant le mois de novembre et décembre 1880*.

— Sur l'intégration algébrique d'une équation analogue à l'équation d'Euler. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— La formule d'interpolation de M. Hermite, exprimée algébriquement. Note de M. E. Schering.

— Sur une raison générale, propre à justifier synthétiquement l'emploi des divers développements de fonctions arbitraires usités en physique mathématique. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur un intégrateur. Note de M. Br. Abdank-Abakanowicz.

— Sur la double réfraction circulaire et la production normale des trois systèmes de franges des rayons circulaires. Note de M. Croullebois.

— Sur l'élargissement des raies de l'hydrogène. Note de M. Ch. Fievez.

— Sur quelques phénomènes d'optique et de vision. Note de M. Trève, présentée par M. Desains.

— Sur la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique en présence de l'eau, ou des chlorures métalliques peu solubles. Note de MM. Fr. Ruyssen et Eug. Varenne, présentée par M. Chatin. Confirmation des résultats obtenus par M. Ditte. Les auteurs promettent la fin de leur travail prochainement.

— Sur les chaleurs dégagées dans la combustion de quelques substances de la série grasse saturée. Note de M. W. Louguinine, présentée par M. Berthelot.

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. L, p. 322.

— Sur la transformation de la glucose en dextrine. Note de MM. F. Musculus et A. Meyer.

— Sur une amylamine active. Note de M. R.-T. Plimpton, présentée par M. Wurtz. — « J'ai essayé de préparer l'amylamine correspondant à l'alcool amylique actif de fermentation; j'ai obtenu une amine qui possède le pouvoir rotatoire et dont les propriétés ne sont pas tout à fait celles de l'amylamine inactive que j'ai décrite dans une Note précédente (1).

Pour obtenir l'alcool actif, on a rectifié l'alcool amylique brut possédant un pouvoir rotatoire de 1°.30′ pour une longueur de 0m.10; le produit a donné une déviation de 2°.10′ pour la même longueur. Suivant le procédé de M. Le Bel, cet alcool a été éthérifié par l'acide chlorhydrique gazeux.

On a arrêté l'opération lorsqu'il n'est plus resté que 760 grammes d'alcool sur 3200 grammes de substance employée.

L'alcool ainsi obtenu bouillait de 127 à 131 degrés et tournait de 4 degrés pour une longueur de 0m.10 (appareil Cornu). L'amylamine a été préparée en partant de l'alcool : 1° par le procédé de M. Wurtz; 2° en chauffant le bromure actif à 100 degrés avec l'ammoniaque alcoolique. Le bromure d'amyle employé tournait de 3 degrés pour une longueur de 0m.10.

L'amylamine obtenue par le dernier procédé était un peu plus active que l'autre; elle tournait de 3°.30′, tandis que l'autre tournait de 3°.5′ *à gauche* pour la même longueur. Il est probable que la cause de cette différence est la température élevée nécessaire pour distiller le mélange d'amylsulfate et de cyanate de potassium.

A 0 degré, la densité a été trouvée de 0.7725 (amylamine inactive; $d = 0.7678$ à 0 degré).

Elle forme un chlorhydrate très-déliquescent. Une analyse a donné, pour 100, Cl = 29.00 (calculé, 28.74). La solution aqueuse du chlorhydrate tourne *à droite*.

Le chloroplatinate se dépose de sa solution aqueuse bouillante en lamelles cristallisées douées d'un bel éclat. L'analyse a donné, pour 100, Pt = 33.63 (calculé, 33.73).

On ne peut pas distinguer les lamelles du chloroplatinate actif de celles du chloroplatinate de l'amylamine inactive, mais une détermination de la solubilité des deux sels dans l'eau à + 14 degrés a permis de trouver une différence.

100 parties d'eau à 14 degrés dissolvent 2.4 parties du sel actif.

100 parties d'eau à 14 degrés dissolvent 1.7 parties du sel inactif.

Les deux sels sont presque insolubles dans l'alcool.

Le chloraurate cristallise lorsqu'on mélange des solutions de chlorhydrate et de chlorure d'or. Les cristaux sont très-bien définis et ressemblent à ceux du sel inactif. Le chloraurate se dissout facilement dans l'alcool absolu ou étendu (2).

— Sur le propylglycol actif. Note de M. J.-A. Le Bel, présentée par M. Wurtz. — « Parmi les corps de la série grasse pour lesquels la théorie indique le pouvoir rotatoire et que nous ne produisons qu'à l'état inactif, le propylglycol de M. Wurtz avait depuis longtemps attiré mon attention. Ce corps possède la formule CH^3-HCOH-CH^2OH, qui montre le carbone central associé à quatre radicaux différents; de plus, on sait que, par oxydation, il fournit l'acide lactique ordinaire : le dédoublement du propylglycol devait donc impliquer celui de l'acide. La préparation indiquée par M. Belohoubeck, au moyen du glycérinate de soude, m'a permis d'en prèparer près de 2 kilogrammes; mais il a fallu étendre d'eau et rectifier à trois reprises différentes, pour débarrasser le glycol d'empyreumes très-âcres qui ont d'abord beaucoup gêné mes cultures.

Comme je pouvais espérer obtenir une fermentation du propylglycol analogue à celle de la glycérine, j'ai opéré avec des solutions à 3 pour 100, additionnées de sels minéraux et de carbonate de chaux précipité. Avec les glycols souillés d'empyreumes, je n'obtins que des moisissures verdâtres, paraissant appartenir au genre *Aspergillus*. Une fois, je les

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XCI, p. 433.
(2) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

ai vues envahies par des taches rouges, dues à une bactérie très-petite, probablement parasite (1). Une autre expérience a été faite en milieu acide; le *Penicillium* pousse alors de préférence. Malgré les ensemencements les plus divers, il ne s'est pas produit de fermentation proprement dite, et même on n'a pu cultiver que deux espèces de la famille des Bactéridiens. Sur le propylglycol encore très-empyreumatique que j'avais ensemencé avec de la vase, se développèrent de nombreux *spirillum* aérobies; comme j'espérais encore obtenir une fermentation, je n'ai pas continué cette culture (2).

Avec le propylglycol bien purifié, on voit, quel que soit l'ensemencement, se développer le *Bacterium termo*, le plus répandu des microbes; j'ai pourtant constaté l'existence de deux *bacillus* semblables au ferment butyrique. Les bactéries forment à la surface une peau épaisse; une partie cependant nage dans toute la masse. En opérant dans un flacon presque bouché et en déchirant par des secousses la peau formée à la surface, j'obtiens actuellement une végétation formée de bactéries nageant dans la masse; ce sont les conditions les plus favorables à une oxydation incomplète. Ces bactéries sont très-réfringentes et les cils facilement visibles avec l'objectif X de Prazmowski; elles ont exactement la même allure dans la glycérine et l'alcool butylique, mais ne se plaisent pas dans l'alcool isobutylique de fermentation.

Produits obtenus. — Quand les végétations ont marché plusieurs mois, on filtre les liquides et on rectifie avec l'appareil à colonne, pour isoler le glycol non attaqué. Quelle que soit la culture, on trouve toujours une rotation à gauche; elle a varié de 4°.35′ à — 1°.15′ pour $0^{m}.22$; ce sont les moisissures qui donnent les meilleurs résultats. Si ces observations et celles de M. Pasteur sur l'acide tartrique permettaient de généraliser, on serait conduit à admettre que toutes les plantes consomment de préférence un même isomère optique plutôt que l'autre.

Comme produits accessoires, je n'ai observé que l'acide propionique et l'acide lactique. Le premier a été isolé en distillant les résidus salins avec un faible excès d'acide sulfurique; l'acide qui passe a été saturé par du carbonate de soude et concentré. On a précipité en deux fois par le nitrate d'argent; les deux précipités successifs ont fourni le chiffre d'argent du propionate.

Les eaux, débarrassées d'acides gras volatils, ont été additionnées d'acide sulfurique et extraites par l'éther; le liquide éthéré, évaporé, a été saturé par du carbonate de zinc et amené à cristallisation. L'aspect des cristaux est celui du lactate ordinaire qui exige 18 3 pour 100 d'eau : mon sel recristallisé renfermait 17.5. L'eau-mère déposait ensuite des cristaux isolés, semblables à ceux du paralactate, mais qu'on n'a pu purifier faute de matière.

On a préparé, avec le propylglycol actif, un dérivé important : c'est l'oxyde de propylène, corps à chaîne fermée :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

dont la dissymétrie est également due au carbone central. Seulement, celui-ci est lié à deux groupes voisins, qui ont eux-mêmes des relations d'affinité. Ce corps, qui bout à 35 degrés, est le plus volatil des corps actifs connus; il tourne de + 1°.10′ pour $0^{m}.22$. Il résulte de là que les doubles liaisons et les réactions qui les introduisent ne paraissent pas troubler l'existence du pouvoir rotatoire (3). »

(1) On obtient ces phénomènes à coup sûr en cultivant des moisissures sur le lactate d'ammoniaque.

(2) Mes nombreuses cultures à l'air libre n'ont jamais été envahies ni par des vibrions, ni par des spirilles. Des observations analogues ont fait admettre, en Allemagne, que l'air ne renferme pas de spores de ces organismes, mais il suffit, pour expliquer ce fait, d'admettre que leurs spores sont rares et que d'habitude ils sont évincés par d'autres organismes, mieux appropriés aux liquides employés.

(3) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

Une discussion très-importante a eu lieu à la suite de ces communications entre MM. Wurtz et Pasteur; mais le *Compte-rendu* n'en garde aucune trace.

— Sur l'hiver 1879-1880 au Sahara et sur le climat saharien. Note de M. G. Roland, présentée par M. Daubrée.

— M. Melsens, dans une lettre adressée à M. Dumas, fait ressortir l'économie que permettra de réaliser l'emploi des paratonnerres de son système.

Les devis qui ont été dressés pour un certain nombre des travaux effectués en Belgique montrent que les frais d'établissement sont diminués, par le nouveau système, dans les rapports de 1 à 5 $^3/_4$, de 1 à 6 $^3/_4$, et même de 1 à 9 $^1/_4$. Il en résulte des économies qui peuvent s'élever de 75,163 fr. 85 à 81,268 francs, sur une dépense totale de 90,833 fr. 35.

— M. R. Coulon adresse, par l'entremise de M. du Moncel, une Note relative à la formation de la grêle.

L'auteur résume sa théorie de la manière suivante : « Tout se passe comme si les gouttelettes d'eau liquide se trouvaient congelées par leur passage à travers une couche d'air glacé, puis à travers une couche d'air saturé d'humidité qu'elles condensent en partie à leur propre surface, sous forme de givre se déposant par couches concentriques. »

La séance est levée à cinq heures un quart.

DISTRIBUTION DES PRIX A L'ACADÉMIE DES SCIENCES

SÉANCE DU LUNDI 14 MARS

La séance publique annuelle, présidée par M. Edm. Becquerel, président pour l'année 1880, a eu lieu aujourd'hui.

L'ordre des lectures était le suivant ;

1° Discours de M. le président;

2° Proclamation des prix décernés pour 1880 et des sujets de prix proposés pour les années suivantes;

3° Éloge historique de M. Henri-Victor Regnault, membre de l'Académie; par M. J.-B. Dumas, secrétaire perpétuel.

Nous allons publier le discours de M. le président *in extenso*, car il donne, outre la liste de tous ceux qui ont obtenu des prix et des citations, un aperçu des travaux qui leur ont mérité ces distinctions.

L'éloge de M. J.-B. Regnault, par M. Dumas, a obtenu un grand succès Le panégyrique est digne du savant illustre qui fut une des gloires de l'Académie et M. Dumas s'est révélé une fois de plus grand écrivain.

Discours de M. E. Becquerel.

Messieurs,

Les travaux importants que l'Académie couronne répondent à des questions proposées, ou sont dus à l'initiative des auteurs. Il est juste en effet que le savant, tout en parcourant sa route selon ses inspirations, faisant preuve de toute son originalité et conduit à de nouvelles découvertes, puisse prendre part à nos concours. C'est dans cette pensée qu'ont été institués depuis près d'un siècle une partie de nos prix : le prix fondé par l'astronome Lalande, les prix Montyon, Lacaze, Poncelet et d'autres encore qui permettent à l'Académie de récompenser les travaux les plus remarquables dans les différentes branches des sciences mathématiques, physiques et naturelles, quels que soient les sujets traités par les auteurs.

La question proposée pour le grand prix des Sciences mathématiques était la suivante :

« Perfectionner en quelque point important la théorie des équations différentielles linéaires à une seule variable indépendante. »

L'Académie décerne ce prix à M. Halphen, capitaine d'artillerie et répétiteur à l'École polytechnique. M. Halphen a fait preuve d'un talent mathématique de l'ordre le plus élevé, et le travail qu'il a présenté ajoute à la théorie des équations différentielles linéaires des méthodes générales et des résultats d'une haute importance.

Elle accorde des mentions très-honorables à M. Poincaré, ingénieur des mines et professeur à la Faculté des sciences de Caen, jeune géomètre dont les premiers travaux sont très-dignes d'attention, ainsi qu'à l'auteur du Mémoire n° 3 du concours.

La médaille de la fondation Lalande est décernée à M. Stone, actuellement directeur de l'Observatoire de Radcliffe, à Oxford, pour un travail des plus importants sur l'astronomie stellaire.

En 1750, l'abbé de Lacaille, membre de l'Académie des sciences, s'était transporté au cap de Bonne-Espérance, où il avait déterminé la position de dix mille étoiles du ciel austral : travail ardu et pénible, exécuté avec une rapidité et une exactitude surprenantes pour l'époque, et dont Lacaille ne devait pas recueillir les fruits.

Plus d'un siècle s'était écoulé depuis les observations de notre illustre confrère, lorsque M. Stone alla s'installer au cap et observa de nouveau toutes les étoiles de Lacaille ; il vient d'en publier un catalogue, dont la comparaison avec celui de son prédécesseur indique les changements qui se sont accomplis dans la position des étoiles : c'est la détermination de leurs mouvements propres.

Ces mouvements se rattachent à l'une des questions les plus élevées de l'astronomie, la translation du système solaire dans l'espace, que la discussion des observations de Lacaille et de M. Stone permet de mieux interpréter qu'on ne l'avait fait jusqu'ici.

Un autre sujet d'études non moins intéressantes a valu à M. Tempel, astronome à l'Observatoire d'Arcetri, près Florence, le prix Valz.

M. Tempel s'est presque uniquement livré à l'observation des comètes, ces astres singuiers, dont l'apparition, la plupart du temps, est imprévue, et dont plusieurs reparaissent périodiquement. Il a commencé ses recherches à Marseille, où il a découvert dix comètes, et depuis, soit à Milan, soit à Arcetri, il a doublé ce nombre. On doit ajouter que, sur les onze comètes périodiques dont le retour a été observé jusqu'ici, il en a découvert trois.

M. Tempel est, depuis Messier, le plus intrépide chercheur de comètes ; quand on s'attend au retour d'un de ces astres, c'est presque toujours lui qui l'aperçoit le premier.

Le prix Trémont est donné à M. Vinot, fondateur et directeur du journal *le Ciel*.

L'Académie a voulu témoigner ainsi à M. Vinot tout l'intérêt qu'elle prend à la publication d'un Recueil destiné à répandre des connaissances astronomiques élémentaires précises et l'aider dans cette œuvre utile qu'il poursuit encore actuellement.

Le prix Montyon des arts mécaniques est décerné à M. Cornut, ingénieur en chef de l'Association du nord de la France, qui a publié sous forme de Notes un Recueil ayant pour titre : *Calalogue descriptif et raisonné des défauts de tôle, corrosions et incrustations.*

Des publications de ce genre ne peuvent que contribuer puissamment à préciser les précautions à prendre, dans les usines, pour la conservation des chaudières à vapeur, et à éviter les désastres produits par leur explosion ; aussi l'Académie a-t-elle voulu encourager une tentative sérieuse, faite dans cette voie, en couronnant l'œuvre de M. Cornut.

Le prix Poncelet, destiné à récompenser l'auteur de l'ouvrage le plus utile au progrès des sciences mathématiques pures ou appliquées, est décerné à M. Léauté, ingénieur des manufactures de l'État et répétiteur à l'École polytechnique, pour l'ensemble de ses nombreux et importants Mémoires, qui se rapportent à la mécanique.

Le sujet du prix Bordin, proposé pour 1876 et remis à 1878, puis à 1880, était de trouver le moyen de faire disparaître, ou du moins d'atténuer sérieusement la gêne et les dan-

gers que présentent les produits de la combustion sortant des cheminées, sur les chemins de fer, sur les bateaux à vapeur, ainsi que dans les villes à proximité des usines à feu.

Une récompense sur ce prix est donnée à M. Lan, ingénieur en chef des mines et professeur à l'École des mines. M. Lan a exposé, dans ses leçons, les principes du mode de combustion au moyen des appareil gazogènes, et en fait l'application dans une importante usine, à Beaucaire, où la production de la vapeur et les diverses opérations du chauffage de l'acier se font sans l'apparition des fumées noires et épaisses qui couvrent encore beaucoup d'établissements de ce genre.

Un encouragement sur le prix Montyon des arts insalubres est donné à M. Birckel, ingénieur civil attaché aux mines de Pechelbronn, pour une modification apportée à la lampe de sûreté de Davy. Cette modification est des plus simples et consiste à déterminer à volonté l'extinction graduelle ou totale de la lampe à l'aide d'enveloppes métalliques mobiles, de façon à éviter une explosion quand le milieu ambiant est fortement chargé de grisou. Les mineurs qui en font usage ont trouvé une grande sécurité dans son emploi.

La découverte, par M. Graham Bell, du téléphone magnéto-électrique articulant, qui transmet télégraphiquement la parole à distance, est certainement l'une des plus étonnantes et des plus originales de l'époque. Elle a révélé un fait scientifique nouveau, la mobilité de la distribution magnétique dans un aimant, ainsi que celle de l'état électrique d'un fil voisin, lesquelles sont en rapport avec les mouvements si complexes que les modulations de la parole communiquent à une petite lame de fer servant d'armature à l'aimant. Aussi M. Graham Bell a-t-il reçu du Gouvernement français, il y a un an, le prix Volta, destiné à récompenser l'application la plus importante de l'électricité et faite dans ces dernières années.

Mais quand il s'agit de transmettre la parole à de grandes distances, il faut que l'intensité des sons transmis soit suffisante, et que l'articulation des mots ne cesse pas d'être distincte. C'est en vue de la solution de cette question que l'Académie avait proposé, pour sujet du prix Vaillant, le perfectionnement en quelque point important de la télégraphie phonétique.

La Commission n'a pas trouvé que les résultats obtenus jusqu'ici fussent assez complets pour mériter le prix ; mais, parmi les personnes qui se sont efforcées de perfectionner les téléphones, elle a distingué M. Ader, auteur d'un certain nombre de dispositions téléphoniques des plus ingénieuses, qui révèlent une bonne entente des données scientifiques.

L'Académie, d'après la proposition de la Commission, accorde à M. Ader une récompense pour l'encourager à poursuivre ses intéressantes recherches.

Le prix Jecker est décerné à M. E. Demarçay, auteur de nombreux et importants travaux de chimie organique.

Il me serait difficile, sans entrer dans des détails trop spéciaux, de faire apprécier tout le mérite des longues et persévérantes études de ce jeune savant ; je me bornerai à dire que, parmi les recherches qui lui ont valu cette haute récompense, on doit citer un travail d'ensemble des plus remarquables renfermant la préparation de nombreux composés qui peuvent servir de types à une nouvelle classe de corps.

Le prix Gegner, destiné à aider, dans ses recherches, un savant qui se sera signalé par des travaux sérieux poursuivis en faveur des sciences positives, est donné à M. Jacquelain, ancien chef du laboratoire de chimie à l'École centrale des arts et manufactures, et auteur de travaux de chimie analytique faits avec la plus grande précision. Personne n'a pris plus de soin que M. Jacquelain pour la préparation à l'état de pureté d'un grand nombre de substances.

Une de ses observations les plus curieuses est la transformation que subit le diamant sous l'action de la chaleur lorsqu'il est placé au milieu de l'arc voltaïque. Dans ces conditions, le diamant perd sa transparence, se gonfle et se change en graphite ; il brûle alors rapidement.

On n'a pas trouvé jusqu'ici à réaliser la transformation inverse, celle du charbon en diamant.

Différents travaux et Mémoires sur des questions importantes de géologie ont été présentés pour les concours des prix Bordin et Gay.

L'ouvrage très-étendu de M. Gosselet, professeur à la Faculté des sciences de Lille, a pour titre : *Esquisse géologique du nord de la France*, et renferme une étude complète de l'Ardenne, c'est-à-dire d'un pays comprenant l'ensemble des terrains primaires, et qui s'étend sur le territoire français et sur le territoire belge.

M. Gosselet a suivi avec le plus grand soin les assises de ces terrains, et en a montré les dispositions diverses d'après leurs caractères stratigraphiques et paléontologiques. Mais son œuvre capitale est l'étude de la structure du bassin houiller franco-belge, fruit de vingt-cinq années de recherches non interrompues; la connaissance parfaite qu'il a pu acquérir à cet égard lui a permis de signaler le bassin houiller dans des régions où on ne le soupçonnait pas, et les recherches, soit dans le Pas-de-Calais, soit dans le Nord, ont toujours été conformes à ses prévisions : preuve remarquable de la sûreté de ses vues.

L'Académie décerne à M. Gosselet le prix Bordin pour 1880.

MM. Falsan et Chantre ont présenté, pour le même concours, un ouvrage intitulé : *Monographie géologique des anciens glaciers et des terrains erratiques de la partie moyenne du bassin du Rhône.*

On admet généralement aujourd'hui qu'un régime climatérique bien différent de celui où nous vivons maintenant et qui a reçu le nom de *période glaciaire*, a régné pendant l'âge géologique qui a précédé le nôtre. Cette période de froid, dont l'explication n'est pas connue, est attestée par des vestiges laissés à la surface de l'Europe et dans d'autres contrées; ils consistent soit en surfaces striées et polies que présentent certaines roches sur les flancs des montagnes, soit en blocs erratiques disséminés et accumulés qui sont des témoins de glaciers actuellement disparus.

Les proportions de ces glaciers étaient énormes, car dans la vallée du Rhône, à Grenoble, par exemple, les traces laissées sur les rochers indiquent 1,000 mètres d'épaisseur pour un ancien glacier dont les immenses rameaux, épanouis en éventail, s'étendaient, d'un côté, entre les Alpes et le Dauphiné, et de l'autre entre les montagnes du Lyonnais et du Beaujolais.

Un grand intérêt s'attache à la détermination exacte de ces vestiges d'un âge antérieur; aussi l'important ouvrage de MM. Falsan et Chantre a-t-il particulièrement attiré l'attention de la Commission par le nombre et la précision des détails qu'il renferme.

L'Académie décerne à MM. Falsan et Chantre un autre prix Bordin.

Elle accorde une mention honorable à M. Louis Callot, auteur de la description des environ d'Aix en Provence, travail qui constitue un ensemble utile à la science et très-digne d'éloges.

La question proposée pour sujet du prix Gay était l'étude des mouvements d'exhaussement et d'abaissement qui se sont produits sur le littoral océanique de la France depuis l'époque romaine jusqu'à nos jours, ainsi que leurs rapports avec les faits de même nature qui ont pu être constatés dans l'intérieur des terres.

Plusieurs Mémoires ont été adressés à l'Académie; tous portent la trace d'efforts très-sérieux faits par leurs auteurs afin d'éclairer cette question si intéressante pour la géologie et la géographie physique, mais la Commission a particulièrement distingué, comme très-dignes d'encouragement, les Mémoires inscrits sous les n^os^ 1 et 3 du concours.

M. Delage, auteur du Mémoire n° 1, a spécialement porté son attention sur les phénomènes géologiques, et il a montré, par l'examen des dépôts observés dans des sondages, que les côtes du nord de la Bretagne ont subi un affaissement dans les temps préhistoriques, puis se sont exhaussées et ont été recouvertes de tourbières et de forêts; un second affaissement a eu lieu et a amené un dépôt de couches marines postérieurement à

Jules César, et un second exhaussement a relevé ces couches au-dessus du niveau des marées. Ce double mouvement oscillatoire à longue période a donc modifié à diverses reprises les côtes du nord de la Bretagne.

M. Alexandre Chevremont, auteur du Mémoire n° 3, a présenté une étude très-détaillée de tout le golfe compris entre Cherbourg et Brest, et notamment le mont Saint-Michel et le marais de Dol, ainsi que celle des mouvements d'exhaussement et d'abaissement de ce littoral.

L'Académie, sur la proposition de la Commission, accorde des récompenses à M. Delage et à M. Chevremont.

Les différentes fondations relatives aux prix de médecine et de chirurgie ont permis de couronner des œuvres diverses et très-dignes d'attirer l'attention :

Un prix Montyon est décerné à M. le docteur Charcot, professeur à la Faculté de médecine de Paris, pour un important ouvrage ayant pour titre : *Leçons sur les localisations des maladies du cerveau*, dans lequel la médecine et la chirurgie peuvent trouver de précieuses données pour le diagnostic du siége de certaines lésions du crâne et du cerveau ;

Un autre prix à M. le docteur Sappey, également professeur à la Faculté de médecine, pour des recherches sur l'appareil lymphatique des poissons, ouvrage faisant suite aux belles recherches de cet habile anatomiste sur l'appareil lymphatique chez l'homme ;

Un autre prix encore à M. le docteur Louis Jullien, pour ses ouvrages médicaux d'un haut intérêt.

Des mentions honorables sont accordées :

A M. Joannès Chatin, maître de conférences à la Faculté des sciences, pour un ouvrage intitulé : *les Organes des sens dans la série animale*, œuvre bien conçue, renfermant les résultats de recherches originales de l'auteur et présentant une grande netteté d'exposition ;

A M. Gréhant, aide-naturaliste au Muséum d'histoire naturelle, pour des travaux sur l'action de l'oxyde de carbone, recherches expérimentales ayant de l'intérêt non-seulement au point de vue de la physiologie, mais encore pour la pathologie ;

A M. le docteur Guibout, pour de nouvelles leçons cliniques sur les maladies de la peau, ouvrage des plus consciencieux et qui mérite d'être encouragé.

Enfin, la Commission a proposé pour des citations MM. Leven, Manassei, Masse, Nepveu, Rambosson, Trumet de Fontarce.

La Commission du prix Bréant, concernant la guérison du choléra asiatique, n'a trouvé cette année, comme les années précédentes, aucun travail qui méritât d'être couronné ; mais, après avoir examiné les ouvrages qui, selon les intentions du testateur, peuvent prétendre aux intérêts annuels de la somme de *cent mille francs* léguée à l'Académie comme prix, elle a fixé son choix sur les travaux physiologiques publiés dans ces dernières années par M. Gabriel Colin, professeur à l'École vétérinaire d'Alfort.

L'Académie, en adoptant cette proposition, a voulu récompenser ce savant physiologiste pour l'habileté et la persévérance avec lesquelles il a poursuivi ses recherches.

Le prix Godard est décerné à M. le docteur Paul Segond pour un important ouvrage de chirurgie ;

Le prix Barbier, à M. le docteur Quinquand, pour ses recherches d'Hématologie clinique dans lesquelles il a montré autant de sagacité comme médecin que d'habileté comme chimiste, en déterminant avec précision la quantité d'oxygène qui circule avec le sang chez l'homme à l'état de santé, ainsi que dans les différentes maladies.

Le prix Dusgate, pour l'auteur du meilleur ouvrage sur les moyens de prévenir les nhumations précipitées, n'est pas décerné ; mais des récompenses ont été accordées à MM. les docteurs Onimus, H. Peyraud et G. Lebon, dont les recherches, sur la question, méritent à des titres divers une sérieuse attention.

Conformément aux vœux exprimés par M. Boudet, sa famille a fondé un prix pour être

décerné par l'Académie des sciences, cette année, à l'auteur qui aura fait faire un progrès à l'art de guérir en s'inspirant des travaux de notre éminent confrère M. Pasteur, sur la fermentation et les organismes inférieurs.

La Commission, après avoir examiné les travaux accomplis dans cette voie pendant ces dernières années, a reconnu que ceux de M. le docteur Lister, de Londres, répondaient mieux que tout autre à l'intention du donateur.

M. Lister s'est proposé de détruire les germes autour des plaies, et, en faisant usage de préparation phéniquées, il est arrivé à une série de moyens qui constituent ce qu'il a appelé le *pansement antiseptique* et que l'on a nommé avec justice le *pansement de Lister*. Les résultats donnés par ce pansement sont des guérisons plus rapides, une proportion moindre d'infections purulentes et, d'après les termes du rapport, une diminution au delà de toute espérance d'accidents mortels consécutifs de certaines opérations chirurgicales.

L'Académie décerne à M. Lister le prix Boudet, en raison des changements si heureux qu'il a introduits dans le traitement des plaies.

M. le docteur Ricoux, de Philippeville, a adressé, pour le concours de statistique de la fondation Montyon, un ouvrage intitulé : *La Démographie figurée de l'Algérie*, et renfermant des recherches statistiques sur la population de notre colonie, ainsi que des appréciations au point de vue de l'acclimatement des Européens.

M. Ricoux s'occupe d'abord de l'état statistique de la population ; il suit les naissances, les mariages, les décès dans les diverses nationalités et même dans leurs croisements. Il faut observer que, en Algérie, la population implantée est formée pour moitié d'Espagnols, d'Italiens, de Maltais et d'Allemands.

Dans une autre partie de son travail, l'auteur arrive à conclure que l'aclimatement, en Algérie, des Espagnols, Italiens, Maltais et Français méridionaux peut être regardé comme certain, mais non celui des Allemands. La Commission fait, à cet égard, des réserves sur les conjectures étrangères à la statistique et développées à cette occasion ; mais, cet ouvrage renfermant des résultats et des tableaux qui seront toujours très-utilement consultés, l'Académie décerne à M. le docteur Ricoux le prix de statistique.

Des mentions honorables sont accordées à M. A. Marvaud pour son travail sur la phtisie dans l'armée ainsi qu'à M. A. Pamard pour son Mémoire concernant la mortalité dans ses rapports avec les phénomènes météorologiques dans l'arrondissement d'Avignon.

Une question intéressante, se rapportant aux animaux inférieurs, vient d'être résolue, grâce aux observations persévérantes de MM. Émile Jolly, médecin-major, et Vayssières, préparateur à la Faculté des sciences de Marseille.

Il existe dans nos ruisseaux un petit animal fort étrange, ayant six pattes comme un insecte, mais recouvert d'un test pierreux ; aussi était-il regardé comme un crustacé jusque dans ces dernières années, lorsque M. Jolly, par une nouvelle étude, soupçonna que cet animal, dans lequel il avait constaté la présence de trachées, était la larve d'un insecte de la famille des éphémères.

Cette probabilité a été changée en certitude par les observations de M. Vayssières, qui vit plusieurs individus se transformer en insectes pourvu d'ailes.

L'Académie décerne le prix Thore à M. Vayssières, pour ses observations pleines d'intérêt, et accorde un prix semblable à M. Jolly, dont les études préparatoires ont conduit à ce curieux résultat.

Le prix de physiologie expérimentale de la fondation Montyon est décerné à M. Gaston Bonnier, maître de conférences à l'École normale supérieure, pour d'importantes recherches de physiologie végétale.

Les fleurs d'un grand nombre de plantes laissent échapper, par certaines parties désignées sous le nom de *nectaires*, des liquides sucrés ou mielleux, recherchés avec avidité par divers insectes et particulièrement par les abeilles. M. Bonnier, qui a étudié avec beaucoup de soin la structure des parties nectarifères des fleurs ainsi que le mode de

formation et les usages physiologiques des produits qu'elles fournissent, a conclu de ses savantes recherches que le sucre s'accumule dans les nectaires pour servir à la nutrition d'organes voisins, après sa transformation préalable en glucose ou sucre incristallisable par voie de fermentation.

Passant alors à un autre ordre de faits, M. Bonnier a examiné si la couleur des fleurs ainsi que leur odeur et leur forme n'auraient pas, comme le pensent plusieurs naturalistes, quelque influence pour attirer les insectes avides de sucre; en plaçant à proximité d'abeilles libres des morceaux d'étoffe diversement colorés et également enduits de matières saccharines, il n'a reconnu aucune relation entre la couleur et le nombre des abeilles qui allaient butiner sur les étoffes. Suivant lui, la forme des fleurs n'exerce pas non plus d'action de ce genre.

Ces observations délicates et ces expériences pleines d'intérêt donnent une explication satisfaisante de beaucoup de faits jusqu'alors difficiles à interpréter.

Le prix de la Fons-Mélicocq, destiné au meilleur ouvrage de botanique sur le nord de la France, est donné à M. Éloy de Vicq pour ses études sur la végétation du littoral du département de la Somme, ainsi que pour des catalogues des mousses et hépatiques de l'arrondissement d'Abbeville, qui étendent et complètent les anciennes recherches de ce savant botaniste.

Une récompense sur le prix Desmazières est donnée à M. Lamy de la Chapelle, qui, par ses catalogues raisonnés des mousses, des hépatiques et des lichens du Mont-Dore et de la Haute-Vienne, a utilement contribué à la connaissance de la végétation cryptogamique de la France.

L'Académie a toujours encouragé les entreprises et les expéditions lointaines qui apportent à la civilisation des éléments de progrès. Parmi les voyageurs qui explorent les contrées les moins accessibles pour y découvrir des voies de communication ou y recueillir les documents scientifiques les plus précieux, elle réclame aujourd'hui une place d'élite pour les lauréats des prix Savigny et Delalande-Guérineau.

Elle décerne le prix Savigny, destiné aux naturalistes voyageurs, à M. Alfred Grandidier, pour ses recherches sur les faunes de Zanzibar et de Madagascar.

Cette dernière contrée est située bien près de la côte d'Afrique, dont elle est séparée par le canal de Mozambique; cependant elle ne saurait s'y rattacher comme une dépendance. C'est une île qui, depuis les temps anciens, a eu son existence propre; sa géologie, sa flore, sa faune, entièrement distinctes de celles de l'Afrique, semblent montrer qu'elle reste comme un témoin d'un vaste continent aujourd'hui disparu.

Les Howas, ainsi que les peuplades indépendantes qui habitent le sud et l'ouest, s'étaient opposés, jusqu'ici, à ce que les étrangers pénétrassent dans l'intérieur du pays. M. Grandidier a le premier réussi à le traverser; il a consacré plusieurs années à parcourir cette contrée, et à recueillir les végétaux ainsi que les animaux, dont les types bizarres et étranges offrent aux naturalistes, au point de vue de la distribution géographique, les rapprochements les plus intéressants.

De retour en France, il a entrepris à ses frais une publication très-importante qui ne comprendra pas moins de trente volumes et de quinze cents planches; c'est une sorte de monographie de Madagascar, où seront traitées la géographie, la météorologie, l'histoire physique et naturelle de ce curieux pays.

L'Académie, en donnant le prix Savigny à M. Grandidier, montre tout l'intérêt qu'elle attache aux recherches et aux publications de ce savant naturaliste.

Le prix Delalande-Guérineau, pour le voyageur français ou le savant qui aura rendu le plus de services à la France ou à la science, est décerné à M. Jean Dupuis, qui a parcouru seul, à l'aide de ses propres ressources, avec autant de hardiesse que de persévérance, une contrée de l'extrême Orient, le Tonkin, qui touche à nos possessions cochinchinoises.

M. Dupuis a pénétré dans ce pays, jusque-là inexploré par les Européens, et a montré, le premier, la possibilité de naviguer sur le Song-Koï, ou Fleuve rouge; il a minutieusement exploré ce fleuve et la contrée qu'il traverse; il a constaté l'abondance des produits naturels, tels que mines de houille, de fer, d'étain, de cuivre, d'argent, d'or, de cristal de roche, ainsi que la présence de végétaux et d'animaux de toute espèce.

A la tête d'une expédition et à l'aide d'une flottille équipées à ses frais, il avait réussi à s'établir dans le pays, lorsqu'il dut renoncer à son entreprise par suite de transactions entre les Gouvernements français et annamite. Il est maintenant rentré en France, après avoir perdu tout le fruit de sa longue et laborieuse carrière.

L'Académie a voulu récompenser par un prix cet énergique et hardi explorateur, qui a ouvert à la science et au commerce un grand et riche pays.

Le prix fondé par madame la marquise de Laplace pour être décerné chaque année, par l'Académie, à l'élève sorti le premier de l'École polytechnique, est donné à M. Termier (Pierre-Marie), élève ingénieur des mines.

Tels sont les résultats des concours de cette année, et pour l'exposé desquels j'ai fait de nombreux emprunts aux rapports des diverses Commissions de prix. En dehors des œuvres qu'elle couronne, l'Académie a reçu un grand nombre de Mémoires, dont ses publications attestent la variété et l'importance, et qui montrent que, dans nos écoles et dans nos laboratoires, l'activité scientifique, loin de se ralentir, prend chaque jour plus de développements.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

(SÉANCE DU 8 MARS 1880)

Sur un moyen de conférer l'immunité contre le charbon. — Discussion sur cette question entre MM. Colin et H. Bouley.

M. H. BOULEY : J'ai reçu, la semaine dernière, de M. le ministre de l'agriculture la mission de me rendre au Havre, pour y étudier la question de savoir s'il était possible d'y organiser un service d'inspection sanitaire qui permît de livrer, en toute garantie, à la consommation publique, le stock de viandes de porc, d'importation américaine, qui se trouve actuellement dans les magasins du Havre. C'est ce qui vous explique mon absence à la séance de mardi dernier, où M. Colin vous a donné lecture d'une note qu'il a intitulée : *Sur un prétendu moyen de conférer l'immunité contre le charbon.* Mis en cause par lui, je vous demande la permission de vous faire aujourd'hui la réponse que comportait cette communication. Je ne regrette pas de l'avoir différée jusqu'aujourd'hui, parce qu'elle m'a donné le temps de faire intervenir directement dans ce débat, par une note dont je vais vous donner lecture, le jeune et habile expérimentateur de Toulouse que M. Colin a pris à partie. De quelle façon? Vous le savez. Rien que l'intitulé de sa communication fait pressentir les sentiments dont il était animé à son endroit. De prime saut, M. Colin s'inscrit en faux contre la découverte de M. Toussaint. Et puis, dans le cours de sa note critique, il n'a pas assez de dédains pour elle.

« Qu'on puisse conférer l'immunité contre le charbon en chauffant le sang charbonneux à 55 degrés! une telle assertion a dû étonner tout le monde, dit M. Colin. Elle m'a paru à moi, si dénuée de fondement que, pendant plus de trois mois, je n'ai pu me décider à la soumettre au contrôle de l'expérimentation; mais j'ai fini par accepter le rôle naïf de l'expérimentateur qui va constater des résultats prévus, sans la moindre incertitude. »

Est-ce assez dédaigneux! Il s'agit de résultats d'expériences positives. M. Colin juge, *à priori*, dénuées de fondement les conclusions qui en sont tirées. Puis, quand il consent à les soumettre au contrôle d'une expérimentation qu'il fait à sa manière, c'est avec le parti pris de les juger défavorablement, car le résultat de ce contrôle est *prévu* par lui.

Aussi triomphe-t-il dans sa conclusion finale : « Voilà, s'écrie-t-il en terminant, à quoi se réduit cette belle découverte, louée si pompeusement, et à l'occasion de laquelle... » Je laisse de côté les personnalités.

Messieurs, je n'ai rien à rétracter, même après la lecture de la Note de M. Colin, de l'éloge, pompeux ou non, que j'ai fait à l'Académie, au mois de juillet dernier, de la découverte de M. Toussaint, lorsque je lui en ai donné communication. Je maintiens que M. Toussaint a le mérite d'avoir démontré, par un procédé qui lui appartient, que le virus charbonneux pouvait être transformé en virus vaccinal contre lui-même, comme M. Pasteur l'avait fait, le premier, pour le virus du choléra des poules. Je maintiens que c'est là un fait des plus considérables, au point de vue de la pathologie générale, car il vient confirmer la justesse de cette grande idée, émise par M. Pasteur et vérifiée par lui expérimentalement sur un premier virus, qu'il était possible d'atténuer une action virulente, même mortelle, jusqu'au point de la rendre bienfaisante, c'est-à-dire vaccinale, et d'élargir ainsi, dans des proportions considérables, le champ si étroitement circonscrit, jusqu'à présent, de la prophylaxie par inoculation. Voilà ce que M. Toussaint est venu confirmer, en s'inspirant des idées de M. Pasteur, mais non pas par l'application de sa méthode, dont le secret était alors réservé ; M. Toussaint est l'inventeur de la méthode dont il s'est servi, et cette méthode, il l'a prouvé efficace, et, le premier, il a résolu scientifiquement le problème de l'atténuation du virus charbonneux et de sa transformation en virus vaccinal. Les critiques et les dénégations de M. Colin « ne font rien à l'affaire » ici. Tout le mérite de M. Toussaint lui reste, ainsi que la valeur de sa découverte. Jugez-en par cette première note dont il m'a prié de vous donner lecture, en attendant qu'il ait rédigé un mémoire plus détaillé, qu'il prépare pour l'Académie :

De l'immunité pour le charbon. — Note en réponse à M. Colin.

Par M. Toussaint.

« J'avais l'intention de présenter à l'Académie les résultats nouveaux donnés par les expériences qui ont été faites ou continuées depuis que j'ai eu l'honneur de lui faire connaître mes premiers faits sur l'immunité charbonneuse.

» C'est un devoir que je remplirai, mais j'aurais gardé le silence quelques semaines encore si M. Colin n'était venu infirmer des faits aussi nombreux qu'évidents, dans une communication dont je ne connais encore que les conclusions, mais qui peut s'interpréter ainsi : « Les faits annoncés par M. Toussaint sont faux, parce que je n'ai pu les reproduire. » Si je ne me trompe, il est démontré à l'Académie de médecine que ce raisonnement n'est pas péremptoire et qu'il a été souvent prouvé que les faits que ne peut pas répéter M. Colin peuvent être cependant de la plus éclatante et de la plus irréfutable vérité.

« Mais venons à la question : M. Colin voudrait, je crois, m'apprendre que le sang dont la virulence est perdue ne jouit plus d'aucune action nocive et qu'il ne produit pas l'immunité. C'est un fait sur lequel je me suis prononcé au congrès de Reims, le 19 août 1880, et dont M. Bouley a bien voulu entretenir l'Académie de médecine dans sa séance du 21 septembre 1880. M. Bouley savait que j'avais renoncé à la première interprétation des faits d'immunité et que j'étais persuadé alors de la simple atténuation du virus charbonneux.

A la suite de cette rectification, M. Bouley a fait connaître que le nombre des animaux qui étaient indemnes à cette époque montait à dix-huit au moins. J'affirme qu'en ce moment ce nombre dépasse quarante et se compose de chiens, de chevaux, de moutons et de lapins.

Je dirai de plus que, si M. Colin ne parvient pas à donner l'immunité, après avoir soumis le liquide virulent à une température de 55 degrés, d'autres expérimentateurs y arrivent avec le charbon et la septicémie, ainsi qu'il pourra s'en rendre compte par les faits publiés par Semmer (de Dorpat) et son élève, A. Krajewski, dans le *Centralblatt*, du 25 novembre 1880. Ces expérimentateurs ont donné l'immunité à des lapins, après avoir suivi, disent-ils, « les indications de M. Toussaint ».

L'immunité peut être donnée par d'autres moyens, par la filtration et la dilution. Lorsque la filtration a été faite sur douze filtres de papier, elle équivaut à la dilution.

Les cultures de charbon faites dans le bouillon de levûre peuvent aussi donner l'immunité. Je possède plusieurs exemples de ce fait depuis quelques mois.

Si ces faits ne suffisent pas à le convaincre, je puis mettre sous les yeux de M. Colin deux brebis de race lauraguaise, rendues indemnes au mois de mai dernier, c'est-à-dire depuis dix mois, qui ont été inoculées plusieurs fois, du mois de mai à la fin de juillet, qui depuis ce temps ont été remises dans le troupeau de la ferme, et viennent de mettre bas deux agneaux, lesquels, inoculés, ainsi que leurs mères, avec le charbon le plus violent, l'ont supporté sans accuser le moindre malaise. Aucune inoculation n'a été faite pendant la gestation. Dans quelque temps je pourrai citer d'autres faits semblables, car six autres brebis sont en ce moment en état de gestation. »

Vous voyez, Messieurs, que rien ne reste, d'après ces affirmations de M. Toussaint, des infirmations de M. Colin. La preuve de l'immunité est donnée par un nombre suffisant de faits que M. Toussaint a déjà réunis et par la réussite d'un expérimentateur dont la réputation est européenne, M. Semmer, de Dorpat, qui, en suivant les indications de M. Toussaint, a donné l'immunité aux lapins, non-seulement contre le charbon, mais même contre la septicémie.

J'ajoute que M. Toussaint démontre, par une expérience des plus intéressantes, que l'immunité qu'il confère est héréditaire.

Que peuvent contre une telle démonstration les critiques de M. Colin, si dédaigneuses et si mal justifiées? M. Colin doit comprendre actuellement combien il est imprudent de recourir à un tel procédé d'appréciation, qui ne peut pas manquer de mettre contre lui l'opinion publique, si les résultats témoignent, comme dans le cas actuel, que ce qui est dénué de fondement, ce n'est pas l'assertion de M. Toussaint, mais bien le jugement qu'il en a porté avec une passion si inclairvoyante.

Mais, dira-t-on, si M. Toussaint appuie son opinion sur des faits, M. Colin en invoque aussi pour soutenir la sienne. Nous voici, Messieurs, ici en présence d'une question de principe sur laquelle je demande à l'Académie la permission de lui présenter quelques explications, parce qu'il me semble, d'après ce que je lis dans un certain nombre de journaux, que les règles de la vraie méthode sont, à cet endroit, assez souvent méconnues. « Le bon Homère sommeille quelquefois, » dit un proverbe emprunté à Horace. Je n'offenserai pas, je l'espère, les rédacteurs de ces journaux en disant qu'à l'endroit de la méthode ils font quelquefois comme Homère, c'est-à-dire qu'ils en méconnaissent ou plutôt qu'ils en oublient les principes, si solidement établis, cependant, par Claude Bernard, dans ses leçons.

Malgré son enseignement, on semble admettre qu'il y a une équivalence entre les faits positifs et ceux qu'on appelle négatifs, qu'on peut les peser dans la balance et que la science expérimentale est mise en défaut et peut être accusée d'incertitude, non-seulement quand les faits positifs et négatifs se font équilibre, mais même quand ceux-ci, même en nombre inférieur, semblent contredire ceux-là.

Cette manière de juger procède, qu'on me permette de le dire, d'une méconnaissance absolue des règles de la méthode. Qu'est-ce qu'un fait positif? Je crois le définir exactement en disant qu'il est l'expression d'une vérité démontrée. Quand un expérimentateur a déterminé les conditions rigoureuses pour qu'un résultat se produise, quand, ces conditions étant données, toujours, partout, dans tous les temps et dans tous les pays il est maître de donner lieu à la manifestation de ce résultat, le fait qu'il détermine ainsi est un fait positif, c'est-à dire l'expression d'une vérité décidément acquise. Or, Messieurs, ce qui est, ce qui est démontré réel, ce que l'on peut produire avec certitude, d'une manière constante, dans des conditions rigoureusement déterminées, ne peut pas cesser d'être une réalité. Une vérité démontrée, enfin, ne peut pas cesser d'être une vérité; une loi rigoureusement établie sur le rapport constant des choses ne peut pas cesser d'être une loi. Un chimiste ne s'avisera jamais d'accuser l'affinité d'être infidèle à elle-même, quand il verra se produire une réaction qui ne semblera pas concordante avec la loi de l'affinité.

Ce dont il s'avisera, en présence d'un pareil résultat, c'est de chercher la raison de ce défaut de concordance. Ainsi doit-on faire dans les questions de pathologie expérimentale, car, s'il y a plusieurs sciences, il n'y a qu'une seule méthode qui les domine toutes.

Donc, étant donné un fait positif en matière de pathologie expérimentale, ce fait, du moment qu'il est positif, — et, pour qu'il le soit, il faut qu'on puisse le déterminer à volonté en réunissant les conditions certaines, nécessaires pour qu'il se produise, — ce fait est assis sur une base inébranlable et rien ne peut prévaloir contre lui. Il est, c'est-à-dire qu'il est l'expression d'une vérité acquise pour l'éternité des temps.

Mais les faits négatifs, me dira-t-on, est-ce que vous les considérez comme nuls? En aucune façon ; je leur reconnais une signification : ils veulent dire que lorsque, dans une recherche ayant pour objet la vérification d'un fait positif, on ne se met pas dans les conditions rigoureusement nécessaires pour que ce fait se produise, on se trouve, par cela même, mis en défaut, et l'on arrive à déterminer des faits différents qui paraissent contradictoires du premier, mais n'ont que cette apparence. On pourrait même dire que cette négation peut être invoquée à l'appui de la vérité de la loi, puisqu'elle prouve que, quand cette loi n'est pas observée rigoureusement, elle ne produit pas ses conséquences.

Ces principes posés, je veux maintenant en prouver la justesse, en empruntant mes arguments à la note même de M. Colin sur *un prétendu moyen de conférer l'immunité contre le charbon*. M. Colin s'est-il mis, pour contredire M. Toussaint et tâcher de le mettre en défaut, dans les conditions rigoureusement déterminées par M. Toussaint? En aucune façon. Au contraire même, pourrait-on dire ; car il semble redouter dans ses expériences de contrôle de rencontrer des preuves de la vérité des conclusions de ceux qu'il s'est donné pour mission de contredire. M. Toussaint, dans sa communication à l'Académie, a rendu compte d'expériences faites exclusivement sur des sujets de l'espèce ovine. Or, la question de l'espèce n'est pas ici indifférente ; elle l'est si peu que, tandis que M. Toussaint réussissait à donner l'immunité aux moutons, il ne pouvait arriver, avec le même virus, au même résultat sur les lapins. M. Toussaint m'écrivait alors, et ses lettres que j'ai conservées en témoignent, que le lapin était tellement susceptible à l'action du virus charbonneux que le virus atténué auquel l'organisme du mouton résistait, en raison de son atténuation, continuait à être mortel pour les animaux de la première espèce.

Que fait M. Colin pour éprouver la méthode préservatrice de M. Toussaint? Il se sert de l'animal de l'espèce la plus susceptible, et il se croit autorisé à conclure des résultats qu'il obtient contre ceux que M. Toussaint a obtenus sur une autre espèce. Est-ce juste, cela?

Ce n'est pas tout. M. Toussaint a recommandé de se servir de sang défribiné. M. Colin néglige cette condition, sous prétexte, sans doute, qu'elle est inutile. Mais qu'en sait-il? Et puis là n'est pas la question. Je maintiens que, quand un expérimentateur a tracé la règle qu'il a suivie pour arriver au but qu'il a atteint, le devoir absolu de celui qui veut le contrôler est de marcher pas à pas sur ses traces, de l'imiter en tout, de reproduire intégralement les conditions qu'il a déclarées nécessaires pour la manifestation du résultat. Agir autrement, comme le fait systématiquement M. Colin dans presque tous les cas, c'est faire, je demande pardon de l'expression, mais elle rend bien ma pensée, c'est faire de l'*obstructionnisme*, ou, autrement dit, c'est encombrer les sentiers ouverts par les expérimentateurs qui sont arrivés à des résultats positifs, c'est-à-dire à des vérités démontrées ; c'est encombrer les sentiers d'un tas d'obstacles qui embarrassent ceux qui veulent suivre les voies déjà ouvertes, et peuvent même les décourager de s'y engager.

M. Colin semble s'être donné la mission d'*obstructionniste* dans les questions de pathologie comparée ; il nie tout, en opposant aux expériences positives les résultats qu'il obtient par des méthodes différentes de celles des expérimentateurs qu'il veut contrarier plutôt encore que contredire.

Témoin cette expérience fameuse du charbon de la poule, si souvent rappelée dans cette enceinte, mais à laquelle il faut bien revenir, parce qu'elle fournit un solide argument contre les procédés systématiques auxquels M. Colin s'obstine à recourir : Vous savez avec quelle persistance il opposait à M. Pasteur ses résultats négatifs. « Vous donnez le charbon aux poules, lui disait-il ; ce n'est pas possible, car moi, je n'y réussis pas. »

Une commission fut nommée, sur la demande de M. Pasteur, qui, pour cette fois, destinée sans doute à être unique, eut la bonne fortune que M. Colin consentît à en faire partie. Trois jours ne s'étaient pas écoulés qu'il fut rendu témoin de la possibilité de donner le charbon aux poules, ce dont il signa le procès-verbal : pièce *rare*, à coup sûr, car M. Colin paraît bien décidé à ne plus s'y laisser prendre, c'est-à-dire à ne plus être mis dans la situation de donner raison à celui qui affirme ce qu'il nie.

Quoi qu'il en soit, la cause du charbon des poules a été gagnee, et il ne pouvait en être autrement, puisqu'il s'agissait de la constatation d'un fait *positif*, c'est-à-dire d'un fait qui était l'expression d'une vérité certaine.

J'avertis M. Colin qu'il en sera de même de cet autre fait, qu'il s'obstine, comme toujours, à nier contre M. Pasteur, à savoir la présence des spores charbonneuses dans les terres de la surface des fosses où des cadavres charbonneux ont été enfouis. M. Colin appuie ses dénégations, à cet égard, sur les résultats négatifs de ses expériences. Mais si ses expériences demeurent négatives, cela tient à ce qu'il n'est pas en possession du procédé nécessaire pour les bien faire. Ce procédé, basé sur une connaissance approfondie de la nature des microbes et de leurs aptitudes physiologiques, M. Pasteur le possède et il doit en donner communication à la Commission que l'Académie a nommée pour assister aux expériences par lesquelles M. Pasteur donne la démonstration de l'état de virulence dans lequel se trouvent les terres des surfaces des fosses d'enfouissement, par le fait des spores charbonneuses qui leur sont associées. M. Pasteur a bien voulu, sur ma demande, me donner communication du mode de faire adopté sur ce point dans son laboratoire, afin que je la transmette à l'Académie. Je vais le faire, Messieurs, en vous exprimant le très-vif regret que j'éprouve, pour ma part, de l'obligation où se trouve désormais M. Pasteur, par raison de santé *à conserver*, de ne pouvoir plus assister à nos séances. M. Pasteur ne se refuse pas à la discussion. Je pourrais même dire qu'il s'y plaît assez, mais il veut qu'elle soit sérieuse, et que, quand on contrôle ses expériences, on le fasse en s'astreignant rigoureusement à observer les méthodes qu'il a suivies. Mais il ne peut se défendre d'un mouvement d'irritation quand il se voit opposer des résultats qui n'ont aucun rapport avec les siens, parce qu'ils procèdent de conditions qui, étant autres que celles qu'il a établies, ne sauraient être les mêmes que ceux qu'il a obtenus. Pour se mettre à l'abri de ces contrariétés, qui pourraient, à la longue, avoir leur dangers, M. Pasteur s'est vu obligé de se désister de son assiduité aux séances de l'Académie, et il me charge de lui dire « qu'il est plein de reconnaissance pour les nombreux témoignages de sympathie qu'il a reçu d'elle en maintes circonstances ».

Voici maintenant la note dont il m'a chargé de donner communication ; elle est intitulée : *Note sur la constataiion des germes du charbon dans les terres de la surface des fosses où on a enfoui des animaux charbonneux*, par MM. Pasteur, Chamberland et Roux.

L'association de ces trois noms a été pour M. Colin l'objet de quelques réflexions ironiques dans une de ses précédentes communications. Je dis, moi, Messieurs, qu'elle fait honneur au maître et aux deux collaborateurs qui lui donnent leur concours de corps et d'esprit, avec un dévouement et un courage au-dessus de tout éloge. Dans le laboratoire de l'École normale, on peut rencontrer, comme l'aurait dit Corneille : « La mort à tout propos, » car on s'y trouve aux prises avec les virus les plus énergiques et les plus redoutables : ceux du charbon, de la septicémie, de la rage, du choléra des poules et d'autres qui suivront, sans aucun doute ; et les cadavres par centaines, qui les recèlent, il faut en faire incessamment les autopsies minutieuses. Ceux qui se dévouent à une pareille tâche, avec une si complète abnégation, méritent autre chose que quelques traits d'ironie qu'ils peuvent dédaigner du reste, car ils ont leur récompense dans la grandeur de l'œuvre qu'ils accomplissent de concert avec leur maître, dont ils partagent la gloire en même temps que les dangers.

Voici la note des trois collaborateurs :

« Toute terre contient une multitude de germes d'organismes microscopiques d'espèces variées, aérobies et anaérobies,

« Dès lors, à la surface des fosses où on a déposé des cadavres d'animaux charbonneux, les spores-germes de la bactéridie du charbon se trouvent associées à beaucoup d'autres germes. Si l'on se souvient d'expériences que nous avons décrites autrefois (juillet 1877) sur l'arrêt de développement possible de la bactéridie dans ses cultures artificielles ou dans le corps des animaux lorsqu'elle est associée à d'autres organismes microscopiques, on comprendra aisément qu'il y a là un grand obstacle à la recherche des germes charbonneux dans les terres. Ces difficultés sont telles que, à moins de précautions particulières, on peut échouer dans la constatation de la présence des spores charbonneuses dans les terres où cependant on en a introduit directement.

« Par diverses méthodes on peut lever ces difficultés. Nous en ferons connaître deux de préférence :

« La terre est lessivée par lavages successifs ; on laisse reposer les vases de décantation, dont on recueille à part les parties les plus ténues. Les dépôts se font plus rapidement quand, aux eaux de lavage, on ajoute quelques gouttes de chlorure de calcium.

« Après avoir réuni tous les dépôts les plus fins, on les porte à 90 degrés, pendant vingt minutes, dans un bain-marie à température constante. Ces dépôts sont traités ensuite comme il va être dit :

« Dans un tube fermé à une de ses extrémités et un peu étranglé vers son tiers inférieur, on place des cailloux siliceux bien lavés ou des fragments de marbre, qui sont retenus par l'étranglement et remplissent les deux tiers supérieurs du tube. Un ou deux trous pratiqués dans la partie inférieure de ce tube, au-dessous de l'étranglement, entretiennent une circulation d'air dans toute la hauteur occupée par les fragments pierreux.

» Après avoir délayé dans un peu d'eau de lessive stérilisée les dépôts ténus dont nous avons parlé, on en humecte tous les fragments pierreux et on porte à l'étuve vers 30 ou 35 degrés. Enfin, après quelques heures d'exposition à ces températures, on lave les fragments pierreux avec un peu d'eau et on inocule tout ou partie du liquide ainsi préparé à des cobayes ou à des lapins. On conclut à la présence de la bactéridie dans la terre quand ces animaux meurent charbonneux, leur sang et leur rate remplis du parasite de cette affection.

« Le chauffage des dépôts les plus ténus de la terre à 90 degrés a pour but de détruire tous les germes d'organismes microscopiques que recèle cette terre et qui ne résistent pas à cette température. On sait que nous avons constaté depuis longtemps que les spores du charbon conservent, au contraire, leur faculté germinative à 90 et même à 95 degrés.

« L'emploi des fragments pierreux, d'autre part, a pour but d'offrir aux spores de la bactéridie une grande surface de culture avec beaucoup d'air. Comme les germes des anaérobies ne germent pas dans ces conditions, à cause de la présence de l'air, la bactéridie prend de l'avance sur les germes anaérobies qui pourraient se développer dans le corps des lapins et des cobayes. Les vers de terre ramènent, en effet, à la surface du sol, en même temps que les germes du charbon, les germes des diverses septicémies.

« Une autre méthode, peut-être meilleure, consiste à porter les dépôts des terres, préparés comme il a été été dit ci-dessus, et délayés dans du bouillon de levûre, à 42 et 43 degrés. A cette température, dans l'eau de levûre, les spores-germes de la bactéridie ne se développent pas. Cette température, au contraire, convient à la culture de beaucoup de germes que les terres renferment.

« Après quelques heures d'exposition et de culture commencées à cette température, on porte les vases à 75 degrés, température qui détruit toutes les cultures en voie de développement sans toucher aux spores du charbon ; puis, on inocule aux lapins et aux cobayes.

« Des terres quelconques prises dans des champs où on n'a pas enfoui d'animaux charbonneux, traitées comme on vient de le dire, ne donnent jamais le charbon, mais très-fréquemment la septicémie. A cause des fumiers et des excréments, les germes des diverses septicémies sont partout répandus.

« Les déjections des vers de terre, prélevées de préférence au printemps ou à l'automne, époque où elles sont très-nombreuses à la surface des fosses d'enfouissement des animaux

charbonneux, sont quelquefois tellement chargées des spores-germes du charbon qu'il suffit d'une simple inoculation des dépôts des terres lessivées, dépôts préalablement portés un quart d'heure à 90 degrés, pour provoquer l'affection charbonneuse chez les cobayes ou les lapins. »

Vous voyez, Messieurs, comme ces procédés portent la marque d'une sagacité pénétrante et d'une connaissance approfondie des mœurs et des aptitudes physiologiques de ces infiniment petits, dont on se propose de faire manifester l'activité, en dehors de toute concurrence qui pourrait l'annuler. Que M. Colin se pénètre bien de cette méthode d'investigation qu'il ne connaissait pas encore, qu'il l'observe rigoureusement, sans s'affranchir d'aucune des précautions indiquées, et il verra, sans aucun doute, se produire sous ses yeux les mêmes résultats que M. Pasteur a obtenus.

Cette même profondeur de vues, cette même sûreté de méthode, cette même certitude de résultats, la note communiquée, il y a eu hier huit jours, à l'Académie des sciences par M. Pasteur et ses deux collaborateurs, en porte encore un bien étonnant témoignage. Je demande à l'Académie la permission de la résumer en quelques traits, afin de montrer, par ce nouvel exemple, la fécondité de la méthode et la grandeur des résultats auxquels elle conduit.

Cette note est intitulée : *De l'atténuation des virus et de leur retour à la virulence.* Je n'aborderai ici que la première de ces questions, celle de l'atténuation.

On sait que M. Pasteur a résolu, pour la première fois, le problème de l'atténuation d'un virus mortel et de sa transformation en vaccin contre lui-même, en expérimentant sur l'un des plus énergiques, le virus du choléra des poules, mortel, à coup sûr, pour tous les sujets auquel on l'inocule. Le procédé qu'il a suivi, pour obtenir ce résultat, est celui de la culture du microbe qui est l'agent de la virulence du choléra, en prolongeant, de plus en plus, jusqu'à extinction de vitalité, la durée de son séjour dans le liquide où il a été cultivé. On voit, en effet, la vitalité de ce microbe, attestée par le degré de l'intensité de sa virulence, décroître progressivement à mesure que s'allonge la durée de sa culture dans le même liquide, en sorte que la virulence, s'accusant, par exemple, par une mortalité de 100 pour 100 dans les trois premiers mois, je suppose, car je n'ai pas exactement les chiffres dans ma mémoire, se traduira progressivement par une mortalité descendante, 80, 60, 50, 40, 20, 10 pour 100 et enfin 0 : — à ce point, la transformation vaccinale du virus est obtenue.

Le problème résolu pour le choléra des poules ne pouvait-il pas l'être également pour le virus charbonneux? Lui aussi ne pouvait-il pas être transformé en vaccin par une méthode de culture appropriée?

Telle est la question que M. Pasteur s'est posée et dont il vient d'obtenir la solution avec le concours de ses deux collaborateurs. Comment? Par un procédé des plus ingénieux, autre que celui qui a été employé pour la culture atténuante du microbe du choléra des poules; car, le mode de reproduction de la bactéridie charbonneuse différant de celui de ce microbe, il fallait recourir à l'application de moyens différents pour arriver aux mêmes résultats.

Le microbe du choléra ne se reproduit pas par des spores. Dans les liquides de culture, c'est pas scissiparité qu'on voit sa pullulation s'effectuer.

La bactéridie charbonneuse pullule aussi de cette manière, par scissions successives de ses filaments. Mais, après vingt-quatre ou quarante-huit heures, on voit, notamment dans ceux de ses filaments qui sont exposés au contact de l'air, se former des corpuscules brillants qui constituent ses spores, et, comme l'œuf des organismes supérieurs, recèlent en eux le devenir de l'espèce. C'est, en effet, de ces *œufs* ou, pour parler plus exactement, de ces spores que doivent naître les bactéridies futures et que doivent procéder tous les effets morbides qu'elles sont susceptibles d'engendrer dans les organismes qui leur serviront d'habitat. Or, l'air atmosphérique, qui, d'après M. Pasteur, est le facteur de l'atténuation du microbe du choléra, ne peut rien sur les germes des bactéridies; ils se conservent pendant des mois, des années et même beaucoup d'années, dans les terres des fosses d'enfouissement et dans les tubes des laboratoires. Il n'est donc pas possible d'obtenir de

l'air atmosphérique les mêmes effets atténuants pour le virus charbonneux que pour le virus cholérique.

Comment donc tourner cette difficulté? C'est ici qu'éclate l'étonnante sagacité des expérimentateurs. Puisque la conservation de la virulence dont la bactéridie charbonneuse est l'agent dépend de son aptitude à former très-rapidement ses spores, ne pourrait-on pas prévenir la formation de ces germes, en qui réside la puissance virulente, et la maintenir à l'état filamenteux où sa reproduction ne s'opère que par scission, comme celle du microbe du choléra? Et alors ne se comporterait-elle pas comme celui-ci, auquel elle serait en tous points comparable?

Étant donnée cette idée directrice, le problème de l'atténuation du virus charbonneux devait consister à soumettre la bactéridie, agent de cette virulence, à l'action de l'oxygène, quand elle n'est encore qu'à l'état de mycélium, et à prévenir en elle la formation des spores. En un mot, il fallait la stériliser, en empêchant le développement de ses organes reproducteurs essentiels.

Mais par quel artifice arriver à ce résultat? Il ne pouvait être inspiré que par une connaissance approfondie de la physiologie de cet infiniment petit. L'expérience a appris dans quelles limites de température il pouvait être cultivé et arriver à son complet développement. Ces limites sont marquées en bas de l'échelle par + 16 degrés, et en haut par + 45 degrés.

Au-dessus de 45 degrés, la bactéridie ne se cultive plus; mais à 2 degrés au-dessous de cette limite extrême, entre 42 et 43 degrés, sa culture dans le liquide approprié est rapide et abondante. Toutefois, c'est par scission seulement que s'effectue la pullulation, les spores ne se formant pas à cette température.

Voilà donc trouvé le moyen de produire des bactéridies privées de germes, qu'on peut facilement maintenir au contact de l'air pur, à la température de 42 à 43 degrés.

Que se produit-il dans ces conditions? Ces batéridies, qui ne peuvent se reproduire que par scission, perdent leur vitalité au bout d'un mois. Quand on les ensemence, ce temps écoulé, dans le liquide qui leur convient, le bouillon de poule, leur stérilité est complète; mais, en deçà de cette limite de temps, leur reproduction s'opère avec facilité.

Quant à leur virulence, les bactéridies, cultivées *en eau chaude*, ne la conservent pas au delà de huit jours, et c'est graduellement que la virulence décroît dans cette courte période de temps.

Il y a plus, Messieurs, et cette particularité est bien étonnante, et pour la reconnaître il a fallu une sagacité bien étonnante elle-même, — le microbe dont l'énergie virulente a été atténuée peut faire souche de microbes dont l'activité virulente sera égale à celle de leurs ascendants, en sorte qu'il est possible, en prenant une bactéridie à un degré donné de virulence, de constituer, pour ainsi dire, une *race* dans laquelle la virulence se maintiendra au degré qu'elle avait dans l'ascendant originel.

Voilà donc réalisé, par ce procédé si ingénieux, le moyen de faire du virus charbonneux un virus vaccinal contre le charbon : virus à différents degrés d'énergie, à l'aide duquel on peut donner aux moutons, aux vaches, aux chevaux une fièvre charbonneuse atténuée, c'est-à-dire compatible avec leur vie et capable de les préserver ultérieurement de la maladie mortelle.

Cela n'est pas une hypothèse. Le virus vaccinal ainsi obtenu a été essayé sur des moutons avec un grand succès, c'est-à-dire qu'ils ont résisté à l'inoculation du virus fort longtemps après avoir subi celle du virus atténué. L'expérience de la valeur pratique de ce moyen sera faite sur une grande échelle à la prochaine saison du parcage des moutons.

Tel est, Messieurs, le résumé de ces étonnantes expériences.

N'est-il pas permis de concevoir, en présence de pareils résultats, les plus grandes espérances? Le champ de la prophylaxie par l'inoculation ne se trouve-t-il pas agrandi dans des proportions dont l'étendue ne saurait être, dès maintenant, appréciée? Pourquoi, en effet, ce qui vient d'être réalisé pour deux maladies à virulence extrême, le choléra des volailles et le charbon bactéridien, ne l'obtiendrait-on pas, par les mêmes procédés ou

par des procédés analogues, pour d'autres maladies, telles que la peste, la fièvre jaune, le typhus des camps, etc.? Et pourquoi, enfin, la science expérimentale ne s'emparerait-elle pas un jour de tous les virus, pour les assujettir, comme elle a fait de deux des plus violents, et faire bénéficier l'humanité de leur activité atténuée, devenue bienfaisante par les vertus vaccinales qu'ils auraient acquises?

Tout cela peut être légitimement espéré. Ces espérances sont peut-être même en train de se réaliser au moment où je parle, par l'application pratique de la méthode d'atténuation des virus dont M. Pasteur est l'inspirateur. Deux jeunes professeurs de l'École vétérinaire de Lyon, MM. Arloing et Cornevin, se sont associé un de leurs confrères, M. Thomas, qui exerce dans une localité où sévit, de temps immémorial, une maladie de forme charbonneuse, que l'on appelle le *charbon symptomatique*; ils en ont recherché et trouvé le vibrion, qui diffère de la bactéridie de la fièvre charbonneuse, et ils ont eu l'idée de faire de ce vibrion un vaccin, en l'introduisant dans le sang, qui n'est pas un milieu favorable à sa pullulation *dangereuse*. Les expériences de laboratoire ont si bien réussi qu'une Compagnie d'assurance sur les bestiaux a eu l'idée de faire faire, à ses risques et périls, l'application en grand de ce moyen de préservation; et, grâce au concours de cette Compagnie, remplissant le rôle de Mécène dans son intérêt bien intelligemment entendu, le procédé des expérimentateurs de Lyon vient d'être mis à l'épreuve sur 250 animaux de l'espèce bovine. Je tiens ces renseignements de M. Chauveau, de passage à Paris, ces jours-ci.

Si cette expérience, faite sur une si grande échelle, réussit, ce sera une belle démonstration de la puissance de la prophylaxie par l'inoculation contre les maladies contagieuses, même les plus redoutables.

Mais quelles que doivent être les conséquences pratiques de ces découvertes, on ne saurait avoir trop de respect et d'admiration pour l'homme sous l'inspiration duquel elles se sont faites; et je trouve, pour ma part, profondément regrettable que ses travaux, déjà si féconds, aient donné lieu ici à des sarcasmes de mauvais aloi, et qu'on ait poussé l'irrévérence jusqu'à dire qu'il fallait flamber son laboratoire et l'envoyer poursuivre ses expériences sur le sommet de l'Hymalaya. Celui qui s'est permis, envers M. Pasteur, de pareils manquements aurait mieux fait, dans son propre intérêt et dans celui de la science, de s'inspirer de ses méthodes et de tâcher de l'imiter.

M. Colin (d'Alfort). — Messieurs, vous ne vous attendez pas à me voir suivre M. Bouley sur tous les points où il a porté la discussion. Aujourd'hui, sa manière de me faire la guerre est conforme à ses habitudes : il m'attaque sur la question de l'immunité, sur celle du charbon et du choléra des poules, sur la virulence des terres, sur la septicémie, etc. Je n'en finirais pas si ma défense devait s'étendre à tout cela. Je me bornerai donc à la question de l'immunité.

Je ne suis nullement embarrassé sur ce point. Si M. Bouley m'attaque avec les armes qu'il emprunte aux autres, faute d'en avoir à lui, moi je vais me défendre avec celles qui me sont propres.

Tout en commençant, je dis que les expériences par lesquelles on croit conférer l'immunité contre le charbon sont sans signification et sans valeur : d'une part, parce qu'elles sont faites sur des animaux où elles ne peuvent donner des résultats sérieux; d'autre part, parce qu'elles sont exécutées à l'aide d'un liquide devenu inerte et dépouillé de toute espèce de propriété virulente.

En effet, quels animaux choisit-on d'abord pour développer l'immunité? Des chiens. Mais le chien contracte difficilement le charbon, et si difficilement qu'il est réputé réfractaire à cette affection. Quand on inocule le charbon à vingt animaux de cette espèce, deux seulement à peine éprouvent des accidents un peu sérieux, encore sont-ce des accidents locaux : pustule ou œdème, qui s'atténuent et disparaissent spontanément au bout de quelques jours. Avec le sang le plus virulent qu'on puisse trouver, il est difficile et très-rare de déterminer chez ces animaux un charbon mortel. Or, si après avoir vacciné vingt chiens avec du sang chauffé à 55 degrés, on vient à leur inoculer du sang très-

actif, ce dernier sang ne déterminera aucun accident notable sur 15 ou 18 d'entre eux; faudra-t-il en conclure que ces 15 ou 18 sujets avaient acquis l'immunité? Nullement. Les choses se sont passées après la prétendue vaccination comme elles se passent dans les conditions ordinaires. Le chien est réfractaire au charbon dans les neuf dixièmes des cas, et rien ne prouve que la proportion des sujets réfractaires soit accrue par le fait de la vaccination au sang chauffé. Cet animal est un réactif dépourvu de sensibilité qui, dans la plupart des cas, ne dit absolument rien à l'expérimentateur.

Le cheval, bien qu'il soit plus impressionnable que le chien à l'action du virus charbonneux, ne l'est pas encore assez pour les expériences dont il s'agit. Une inoculation à la lancette sur ce solipède détermine le plus souvent une simple tumeur du volume d'une noisette ou d'un œuf de pigeon, tumeur qui s'affaisse et se résorbe au bout de quelques jours sans donner lieu à des accidents généraux. Or, si, après une inoculation supposée préventive, on voit une seconde inoculation donner seulement une petite tumeur qui avorte, peut-on dire que l'avortement de la tumeur tienne à une immunité acquise? Non, car on a, dans un cas comme dans l'autre, un fait normal ordinaire chez les solipèdes. J'ai eu, l'année dernière, un cheval et un âne qui ont résisté à un très-grand nombre d'inoculations successives. Avant la première, ils n'avaient été soumis à aucune inoculation préventive, ou faite en vue de leur conférer l'immunité. Ils n'en ont pas moins résisté spontanément à cette première, car les tumeurs charbonneuses n'ont été traitées d'aucune façon. Le cheval et les autres solipèdes ne conviennent donc pas pour les expériences dont il s'agit, parce que chez eux l'avortement spontané du charbon est un fait fort commun qu'on peut porter à l'actif de l'immunité, alors qu'il dépend d'une autre cause.

Quant au mouton, il constitue un sujet un peu plus convenable, sans l'être suffisamment. Beaucoup de moutons, de certaines races, à un certain âge, dans certaines saisons, résistent plus qu'on ne le croit aux inoculations charbonneuses les plus actives. Déjà l'Association médicale d'Eure-et-Loir, il y a longtemps, avait noté qu'un assez grand nombre de ces inoculations demeuraient stériles, aux lieux mêmes où les bêtes ovines ont une grande aptitude à contracter la maladie, sous la forme de sang de rate. Les insuccès faisaient croire à des procédés défectueux d'insertion, à une altération des liquides employés, etc.

Sans doute, les données obtenues sur le mouton ne seraient pas à dédaigner si elles étaient très-nombreuses et si elles portaient sur des races diverses. Mais ceux qui essayent le sang chauffé n'en sont pas encore là. On a bien mis à leur disposition, à Alfort, le troupeau de l'École, ils ont puisé à pleines mains dans celui de l'ex-ferme impériale de Vincennes; néanmoins, si j'en crois ce qu'on dit autour de moi, les résultats de vaccination n'ont pas été là bien brillants, et ils ont décidé les vaccinateurs à déplacer le champ de leurs opérations.

M. Bouley, qui se fait l'avocat de ces expérimentateurs ici et à l'Académie des sciences, où il trouve peu de contradicteurs, me dit : « Mais, avant de critiquer les expériences de M. Toussaint, il fallait vous astreindre à les répéter dans les conditions où elles ont été faites, savoir, sur des moutons, avec du sang défibriné, etc. »

Fort bien; expérimenter sur des moutons! Pour cela il fallait en avoir. Les privilégiés n'en manquent pas. C'est par troupeaux qu'ils leur sont fournis. On les envoie en Auvergne, en Beauce, même en Afrique, aux frais de l'État; ils ont des aides, des escouades de vétérinaires militaires à leur disposition. Quant à moi, si j'ai besoin d'un mouton. en dehors du petit nombre affecté à mes démonstrations de cours, je m'en passe, et je les remplace par un autre animal. Heureusement, la substitution n'a pas d'inconvénients dans l'étude des affections charbonneuses.

St donc je n'ai pas fait sur les moutons mes expériences relatives à l'immunité, c'est que les moutons me manquaient. La raison est excellente, mais elle n'est pas la meilleure que je puisse donner. J'ai expérimenté sur le lapin, parce que cet animal est le réactif le plus sensible qu'il soit possible d'employer pour constater la virulence et déterminer les divers degrés d'activité des produits charbonneux. Tout en prenant le lapin par nécessité

je l'ai choisi comme le critérium le plus sûr pour constater l'immunité. Le charbon se développe à coup sûr chez ce rongeur; il n'avorte peut-être pas une fois sur cent.

Je vous ai dit comment mes expériences avaient été faites sur ce petit herbivore. Les deux premiers lapins inoculés au sang charbonneux chauffé à 55 degrés sont morts avec les symptômes, les lésions et les bactéridies du charbon. Les trois autres, inoculés avec du sang un peu plus chauffé, c'est-à-dire entre 56 et 59 degrés, n'ont éprouvé aucun effet appréciable de cette inoculation, car la virulence était éteinte dans le sang inséré. C'est sur ces trois sujets que j'ai constaté l'absence d'immunité. L'un, repris après douze jours et soumis à une nouvelle inoculation au sang charbonneux dans les conditions ordinaires, a succombé en présentant les symptômes, les lésions et les bactéridies du charbon. Il en a été de même du second lapin, après quatorze jours, et du dernier soumis à l'épreuve décisive, au bout de dix-huit jours. Aucun d'eux, par conséquent, n'avait acquis l'immunité.

Et comment l'auraient-ils acquise, cette immunité? Par l'insertion d'un sang dépouillé complétement de sa virulence, d'un sang devenu inerte. Je ne vois pas de quelle façon le sang qui a perdu la propriété de déterminer le charbon, ou le plus léger accident charbonneux pourrait conférer l'immunité contre le charbon. En tout cas, le fait est là. Qu'on l'appelle positif ou négatif, il a sa signification.

Le lapin est donc ici, à cause de sa sentibilité, un réactif excellent. Il fait voir clair, peut-être un peu trop clair, dans cette affaire d'immunité passablement embrouillée. Sans doute, ce n'est pas à cause de cela qu'on me reproche de l'avoir employé.

Un autre reproche m'est adressé par M. Bouley; il me dit : « Pourquoi n'avez-vous pas défibriné le sang avant de le chauffer? » En vérité, je ne vois pas en quoi la fibrine peut gêner l'action du sang inoculé à la pointe d'une lancette. Dans la gouttelette ou les gouttelettes employées, n'y a-t-il pas du sérum? La fibrine en proportion minime n'est point un obstacle à l'action du sang. Tous les jours, j'emploie le sang charbonneux sans le défibriner, et il se maintient mieux dans les piqûres que le sérum seul, lequel est plus facilement entraîné par une légère hemorrhagie, si des vaisseaux d'un certain calibre ont été blessés. D'ailleurs j'entends expérimenter suivant ma méthode et mon programme; je ne suis pas obligé de suivre servilement les nouveaux venus dans une voie où je suis entre depuis longtemps.

En somme, je crois, d'une part, avoir été bien inspiré en expérimentant comme je l'ai fait sur le lapin pour voir si le sang chauffé à 55 degrés et dépouillé de sa virulence, agissait comme un vaccin capable de conférer l'immunité, et d'autre part, je crois avoir tiré de mes expériences des conclusions légitimes et inattaquables, en affirmant que ce sang n'a aucune action préventive et ne confère pas l'immunité contre le charbon à un degré quelconque. Ce que j'ai dit des résultats inconstants et éventuels des inoculations sur le chien, le cheval et les ruminants suffit pour expliquer comment les expériences tentées sur ces animaux conduisent à l'illusion et à l'erreur.

Mais M. Bouley nous donne à entendre, par une nouvelle édition de la poule charbonneuse, que j'ai pu me tromper sur la question de l'immunité, comme, suivant lui, je l'aurais fait sur la question du charbon développé sous l'influence du refroidissement. Cela ne m'étonne pas. Il aime à se servir de pareilles armes. Celle-ci devrait être émoussée. On m'a tendu un piège à propos de cette poule, je ne dis pas intentionnellement, mais en fait. M. Pasteur est venu nous dire : « Pour développer le charbon sur la poule, il suffit de la refroidir très-légèrement en lui plongeant les pattes dans l'eau ». Quoique j'eusse, dix ans auparavant, développé le charbon sur divers oiseaux, fauvettes, moineaux, hirondelles, rossignols, réputés alors réfractaires à cette affection, je fus surpris de l'assertion de M. Pasteur, et je m'empressai de la vérifier. Des poules enfermées dans une cage sans autre moyen de contention, eurent les pattes tenues dans l'eau froide renouvelée souvent, à la température des robinets, c'est-à-dire à 10, 12, 14 degrés, suivant les saisons. Elles ne contractèrent pas le charbon après inoculation; cependant, leur température avait baissé en deux ou trois jours de un degré et demi, deux degrés même, suivant les moments. C'est ce que j'eus l'occasion de vous dire dans une communication spéciale,

Alors, on me dit : « Comment pouvez-vous expérimenter, avec si peu d'habileté? Le premier venu doit réussir à refroidir les pattes d'une poule. » Je voulus voir pourquoi j'avais échoué dans une tâche aussi facile. Or, on me montra dans le laboratoire de M. Pasteur la cause de mon échec. La poule soumise à l'inoculation charbonneuse avec les ailes étendues et attachées à des clous sur une planchette, les pattes également étendues et attachées de la même façon, dans la position du supplicié qu'on va écarteler. La pauvre bête était, jusqu'à mi-corps, plongée verticalement avec sa planchette dans un baquet d'eau froide; elle paraissait agonisante et, en effet, elle mourait du charbon. Je suis encore stupéfait de ce spectacle tout à fait imprévu. Une fois le procédé connu, je garrottai une poule et je la plongeai dans l'eau jusqu'au sternum; cette fois, le succès fut complet; la poule aux ailes et aux pattes meurtries, refroidie de 5 à 6 degrés, mourut du charbon, et sans doute aussi un peu de faim, de froid et d'épuisement. Il y avait bien là un piège, car si on eût dit tout de suite : « Ce n'est pas de tant soit peu qu'il faut refroidir la poule, mais c'est de 4, 5, 6 degrés, avec telles attitudes, tel mode de contention et d'immersion, tel temps d'inanition », je n'aurais pas, je crois, échoué en répétant cette fameuse expérience qu'on est si heureux de rappeler.

M. Bouley m'interrompt en ce moment, pour la dixième fois peut-être, en me disant que la poule résiste très-bien au supplice que je viens de rappeler. Soit; en tout cas, je n'en ai pas vu de telles. Celles qu'on m'a montrées en mouraient ou en étaient mortes en même temps que du charbon, car les physiologistes savent parfaitement qu'un quadrupède maintenu de force, soit sur le dos, soit en station bipède, se refroidit et meurt assez vite, pour peu que ces attitudes provoquent de fréquentes réactions.

De la poule charbonneuse aux bactéridies conservées dans le cadavre et dans le sol, la transition n'a rien de forcé. Elle amène M. Bouley à prendre la défense de M. Pasteur, comme s'il avait par devers lui quelques expériences, quelques faits nouveaux à ajouter à ceux de son client.

Un point me frappe dans ses réflexions et ses commentaires, qui, sous le rapport de l'histoire naturelle et de la physiologie des microbes, sont au-dessus de ma faible portée : c'est la complication du procédé à employer pour dégager la bactéridie des eaux de lavage des terres prises sur les cadavres charbonneux. Le dangereux microbe, qui se multiplie avec tant de facilité à la surface du sol et que les lombrics avalent à profusion, ne se laissent pas prendre aisément. Il faut mettre les eaux de lavage dans un tube ou une cornue, y ajouter des morceaux de marbre, du chlorure de calcium, de la levûre de bière, puis chauffer le tout à 90 degrés pour tuer les microbes ennemis. Je ne me doutais pas de tout cela, et il me semble qu'on aurait bien fait de le dire plus tôt pour abréger et faciliter mes recherches.

Si le procédé était un peu moins compliqué, je tâcherais de m'en servir. Mais il l'est beaucoup trop pour moi; d'ailleurs, je n'en ai pas besoin. Ce que je cherche dans les eaux de lavage et des terres prises sur les cadavres charbonneux, ce n'est pas la bactéridie représentée par son mycélium ou ses spores, c'est leur virulence. Je lave les terres en masses considérables, je jette les eaux sur un filtre grossier, ou je les décante simplement quand elles sont trop troubles, puis je les injecte à doses variées sous la peau; je les verse à la surface des plaies, j'en arrose les aliments, je les fais avaler aux animaux; en un mot, je les offre à toutes les voies de l'absorption. Dès l'instant qu'elles demeurent toujours sans effet, j'en conclus qu'elles ne sont chargées d'aucun élément capable de faire naître le charbon.

D'ailleurs, s'il est vrai que des opérations si compliquées soient nécessaires pour dégager des terres les germes charbonneux et les rendre aptes à agir, comment se fait-il que, dans les conditions indiquées par M. Pasteur, ces mêmes germes se dégagent d'eux-mêmes des terres sur lesquelles on fait simplement parquer les moutons, soient aspirés, humés par ces moutons, ou introduits dans leur appareil digestif et déterminent le charbon? Où est, dans ce cas, l'équivalent de la cornue, des morceaux de marbre, du chlorure de calcium, de la levûre de bière, du chauffage à 90 degrés? Il y a là une contradiction sur

laquelle M. Bouley aurait pu s'expliquer, lui qui comprend si bien l'utilité des opérations exécutées par M. Pasteur.

Encore quelques mots pour finir sur la grande affaire de l'atténuation des virus. Tout le monde sait que ces virus n'ont pas toujours le même degré d'activité, que leur pouvoir de transmission est plus ou moins prononcé, suivant l'intensité de la maladie qui les engendre, la période à laquelle ils sont recueillis ou dégagés. Tout le monde sait également que ses agents s'altèrent spontanément, et qu'après s'être affaiblis, ils perdent leurs propriétés. Ils se présentent donc atténués dans certaines conditions et ils s'atténuent spontanément dans d'autres. Le virus vaccinal est dans ce cas. Récent, il produit ses effets à coup sûr; un peu ancien, il les produit plus faiblement et pas toujours; passé un certain moment, il devient inerte. J'ai vu cela souvent sur les jeunes ruminants. Le virus charbonneux se comporte de la même façon, et probablement il en est ainsi de tous les virus.

Les virus peuvent être aussi atténués par divers moyens artificiels très-simples, comme la raréfaction, la dilution. M. Davaine a dit, et on s'en souvient, que le virus septicémique, le virus charbonneux, dilués au millième, au cent millième, au millionnième, étaient encore actifs. Je ne sais si le fait, à ces extrêmes limites, est exact, mais j'ai constaté sur les petits ruminants avec étonnement qu'au dix millième, les dilutions restaient actives, ou, en d'autres termes, qu'elles conservaient le pouvoir de faire naître le charbon et la septicémie.

En tout cas, l'atténuation a une limite, que cette atténuation dépende d'une altération chimique ou physiologique, d'une dilution inconnue. Jusqu'à cette limite, le virus reste lui-même : celui du charbon donne le charbon; celui de la septicémie, la septicémie. Au-delà de cette limite, il ne donne plus rien, il n'est plus rien, il ne peut agir autrement qu'à la manière d'une substance inerte, altérée, altérable.

Aujourd'hui, d'après les idées subversives qu'on met en circulation, l'atténuation des virus obtenus par des procédés de laboratoire aurait un autre caractère. Non-seulement l'atténuation des virus affaiblirait les propriétés de cet agent morbide, mais elle pourrait les supprimer en laissant au virus son état de virus. On dit, par exemple : A un certain état, le virus du choléra des poules tue tous les animaux sur lesquels on l'insère; à un autre, il ne tue plus qu'une fois sur dix, sur vingt, sur cent, puis il finit par ne plus tuer du tout, ou par être inoffensif.

Je ne comprends pas de telles distinctions. Un virus est ou il n'est pas. Tant qu'il jouit de ses propriétés, il agit; une fois qu'il se trouve dépouillé de ses propriétés, il n'est plus et n'agit plus. Ces deux états sont distincts; il n'y a rien entre eux. Le virus charbonneux qui ne donne plus le charbon n'est plus un virus charbonneux. Le virus du choléra des poules qui ne produit plus le choléra n'est plus rien.

Et, si ces virus sont privés de leurs propriétés, s'il ne sont plus rien, en vertu de quoi veut-on qu'ils deviennent des vaccins, qu'ils confèrent des immunités?

Non, de telles propositions n'ont pas de sens, ni au point de vue de la logique, ni à celu de la science. Pour mon compte, je les déclare contraires à tous les principes, à tous les faits d'observation ou d'expérimentation. Elles sont insoutenables et, par conséquent, n'exigent aucune réfutation.

C'est pourtant au nom de pareilles idées qu'on propose une vaccination du mouton et des bêtes bovines, en vue de les préserver du charbon. De deux choses l'une : ou le sang charbonneux employé à ces prétendues vaccinations est encore virulent, ou il ne l'est plus. S'il l'est encore, il peut déterminer le charbon sous toutes ses formes et à tous ses degrés et, par conséquen, tuer un plus ou moins grand nombre d'animaux. S'il ne l'est plus, il ne peut agir à la manière d'un vaccin et avoir une action préservatrice quelconque.

On dira tout ce qu'on voudra : mais, dans le Bassigny, on va, sous le patronage de l'État, appliquer ces vaccinations charbonneuses. A cela je répondrai : Prenez garde! Si on a le malheur de se tromper d'un degré en chauffant le sang, on pourra tuer un grand nombre d'animaux; si on chauffe suffisamment, l'inoculation n'aura aucun effet. Elle sera équivalente à celle du sang d'un animal sain, ou, si on veut, à celle de l'eau de la Seine ou de la Marne.

Qu'on n'ajoute pas : Les résultats de la mesure prouveront son efficacité. Ils ne prouveront rien. S'il perd actellement une bête bovine sur cent ou mille, on dira plus tard, en présence de la même perte : L'immunité a été conférée aux 99, ou aux 999 qui n'ont pas été atteintes par la maladie, et cette immunité n'a fait défaut que dans le centième ou le millième des cas. On a des exemples de pareils raisonnements dans certaines statistiques d'épidémies ou d'épizooties.

Plus qu'un mot à propos de l'une des insinuations de M. Bouley : Je me moquerais, dit-il, des collaborateurs de M. Pasteur. Non, je proteste, je ne me moque ni d'eux ni de personne, je ne songe pas à me moquer de ces aides dévoués, qui font des autopsies et manipulent des agents dangereux. Je sais à quels dangers ils sont exposés, car j'y suis exposé aussi, et depuis longtemps, moi qui fais et ai toujours fait mes expériences comme mes autopsies, sans aides qui puissent manipuler à ma place. La critique que j'ai donnée de quelques-uns de leurs procédés d'expérimentation, défectueux à mon sens, ne doit pas être interprétée de la façon blessante que suppose M. Bouley.

En somme, malgré toutes les observations qui ont été faites à propos de mes expériences, je persiste dans mes appréciations et mes conclusions.

M. Bouley : Deux mots seulement, qui doivent trouver leur place dans le procès-verbal de cette séance :

M. Colin vient de faire allusion à des allocations qui ont été accordées aux expérimentateurs de Lyon et de Toulouse, pour subvenir aux frais de leurs expériences. Je revendique hautement, devant l'Académie et le monde savant, la responsabilité et l'honneur d'avoir appuyé, auprès de M. le Ministre de l'agriculture, les demandes de crédits qui lui ont été faites pour conduire à bonne fin des expériences fécondes, dont la science et l'agriculture auront à bénéficier, et avaient pour elles la garantie des résultats certains obtenus dans les laboratoires.

J'avoue que j'aurais été bien embarrassé pour justifier des demandes ayant pour objet d'encourager M. Colin à poursuivre les siennes, qui sont constamment stériles.

Je me borne à cette simple réponse, laissant au public le soin de prononcer entre nous, avec les éléments d'appréciation que le procès-verbal de cette séance lui fournira.

La séance est levée à cinq heures.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 9 Février 1881. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. A. Scheurer, Eug. Dollfus, Bourcart, Ehrmann, Jacquet, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Jean Meyer, Jules Meyer, Nœlting, Meunier, Prud'homme, Royet, Schæffer, Steinbach, Stamm, Vaucher, Witt, Witz, Zurcher, Jeanmaire. Total : vingt et un membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après la suppression de la phrase suivante, du paragraphe relatif au procédé de fabrication du savon par M. O. Scheurer : « par le procédé à haute pression, on peut augmenter la proportion d'alcali sans enlever au savon sa neutralité. » Ceci est une erreur qui est le résultat d'un malentendu.

A l'occasion de ce même procédé, M. Camille Kœchlin rappelle que les savons s'obtiennent aussi à froid. Lorsqu'ils se font avec de l'huile tournante, il est essentiel de ne pas mettre plus de deux à trois minutes à mélanger la lessive à l'huile. Si l'agitation était continuée plus longtemps, le savon trancherait. Un repos de quatre à cinq jours est ensuite nécessaire pour que la combinaison se complète. Avec la potasse, l'inconvénient d'une agitation prolongée n'est pas à redouter, elle est même indispensable.

10 parties d'huile (en volume)	et 4 parties de soude à 30° Baumé	+ 2 eau	donnent un savon gras,
10 —	et 5 —	+ 1 eau	donnent un savon neutre,
10 —	et 6 —	+ 1 eau	donnent un savon alcalin.

N. B. — La soude à 30° Baumé représente 10 volumes soude à 38 degrés et 4 eau.

10 parties d'huile	et 5 parties de potasse	à 30° Baumé	donnent un savon neutre mou,
10 —	10 —	à 30° —	donnent un savon alcalin,
10 —	5 —	à 47° —	donnent un savon alcalin transparent.

Ces savons restent imprégnés de glycérine dont l'action est nulle dans les savonnages.

La neutralité des savons est la condition première pour l'avivage des garancés.

L'alcalinité n'agirait pas comme on la voit agir sur des dissolutions d'alizarine; au lieu de virer au bleu, les rouges et les roses seraient ternis et les violets deviendraient plus roux. On peut citer à l'appui la renommée que s'étaient acquise MM. Thomas Hoyle et Comp., de Manchester, pour les violets garacés. Le secret de cette maison ne résidait que dans la composition de leur savon, qui était le savon de suif du commerce refondu avec de l'huile de palme.

M. le Secrétaire donne lecture d'une lettre de M. le docteur Reimann, qui a envoyé gratuitement, pendant un an, son journal à la Société, et demande si celle-ci désire prendre un abonnement pour cette année. Le Comité ne le juge pas utile.

M. Nœlting annonce au Comité, qu'en collaboration avec M. de Salis, il a préparé par réduction de l'éther éthylique du parabini-trocrésylol $C^6H^2(CH^3)(C^2H^5O)(NO^2)^2$, la base $C^6H^2(CH^3)C^2H^5O)(NH^2)^2$; et, par l'action du chlorure de diazobenzol sur celle-ci, une matière colorante jaune de la famille des chrysoïdinés.

Ces Messieurs continuent leur études sur ces intéressantes réactions.

MM. Nœlting et Chérest, en chauffant pendant douze à quinze heures, en tube scellé, le sulfochlorure de trichlorométhyle, ont observé qu'il se dissocie complétement en fournissant comme produits de la réaction, de l'acide sulfureux, du tétrachlorure de carbone, du chlorure de thionyle et de l'oxychlorure de carbone. Cette décomposition est exprimée par les deux équations suivantes :

$$\text{I.}\quad C\begin{matrix}\equiv Cl^3\\ -SO^2Cl\end{matrix} = CCl^4 + SO^2$$

$$\text{II.}\quad C\begin{matrix}\equiv Cl^3\\ -SO^2Cl\end{matrix} = COCl^2 + SOCl^2$$

La plus grande partie est décomposée d'après la formule I.

M. Nœlting, en son nom et celui de M. Otto Witt, donne lecture de quelques passages d'un grand Mémoire qu'ils ont fait sur les travaux qui ont amené la découverte de l'indigotine artificielle et sur l'avenir de cette dernière. D'après eux, l'acide orthonitrophénylpropiolique, à l'aide duquel l'indigotine peut être formée directement sur tissu, est appelé à rendre de grands services à l'industrie, mais quant à l'indigotine artificielle, elle a peu ou point de chance de pouvoir jamais lutter avec les produits naturels. Ce Mémoire sera publié au *Bulletin*. — (Nos lecteurs le trouveront en tête de ce numéro d'avril, p. 307. Dr Q.)

M. Nœlting offre au Comité, au nom de M. Ch. Kopp, une *Notice sur l'examen spectral de quelques matières colorantes vertes artificielles, obtenues de 1860 à 1880*; et, au nom de MM. F. Lamy et Ed. Kopp, une *Étude sur l'application pratique du bleu méthylène en teinture unie et sur écheveaux de coton.* — Ces Messieurs seront remerciés et leurs Mémoires seront déposés aux archives.

La séance est levée à six heures trois quarts.

DES MOYENS LÉGAUX OU D'INITIATIVE PRIVÉE A OPPOSER

A LA FALSIFICATION DES DENRÉES ALIMENTAIRES

(Communication faite au Congrès international d'hygiène de Turin, le 7 septembre 1880)

Par M. le docteur Émile Vidal,

Médecin de l'hôpital Saint-Louis.

Dans nos numéros de février, juin et juillet 1880, nous avons publié les lois faites en Angleterre et en Allemagne contre les falsifications des substances alimentaires, nous allons compléter ce travail par le résumé suivant. Dr Q.

Messieurs,

La législation de tous les peuples est riche en lois, décrets et règlements de police sanitaire, destinés à empêcher la vente des denrées alimentaires avariées ou falsifiées. La multiplicité de ces mesures législatives, leur appropriation de plus en plus spéciale sont en rapport avec le degré de civilisation de chaque pays. Les bonnes lois d'hygiène publique n'appartiennent qu'aux peuples les plus instruits. Elles sont la mesure la plus exacte du degré de civilisation.

Le Code pénal de tous les États inflige des punitions aux falsificateurs des aliments et des boissons. Toutes les tromperies semblent avoir été prévues, et cependant elles deviennent de jour en jour plus nombreuses et plus habiles, à ce point que le plus souvent elles ne sont pas même dévoilées.

Jamais la santé des populations n'a été plus menacée, je dirai même plus sérieusement attaquée, par une coupable industrie. Il faut faire une guerre, sans trêve ni merci, à ces ennemis d'autant plus redoutables qu'ils mettent à profit tous les progrès de la science pour altérer les aliments les plus indispensables à la vie, substituer à des substances alibiles les matières les moins assimilables, et tromper la surveillance trop imparfaite dont ils sont l'objet.

S'ils échappent à la vindicte publique, ne croyez pas cependant qu'ils se cachent. Pour la plupart ils battent la caisse du charlatanisme le plus éhonté. Leurs affiches couvrent les murs et leurs annonces s'étalent effrontément dans les journaux, qui deviennent ainsi leurs complices, plus ou moins inconscients. Beaucoup réalisent des fortunes scandaleuses et quelques-uns deviennent maires de leur commune ou marguilliers de leur paroisse, quand l'ambition ne les pousse pas plus haut.

Entre leurs mains perverses, les merveilleuses découvertes de la chimie moderne ont fourni des moyens de plus en plus perfectionnés de falsification. Ils ont réalisé les synthèses chimiques les plus invraisemblables. Les uns fabriquent du vin sans raisin; d'autres brassent la bière sans un grain d'orge et sans un cône de houblon; d'autres font du beurre auquel le lait est absolument étranger, des confitures sans fruits, etc. Je ne parle pas des mélanges, des coupages, des substitutions, etc.; la liste de ces fraudes, qui sont l'enfance de l'art, serait interminable.

Autrefois l'industriel sans conscience se contentait d'être voleur; aujourd'hui il y a progrès dans la démoralisation : il devient empoisonneur. Par ignorance le plus souvent, mais parfois aussi en connaissance de cause, il introduit des substances toxiques dans les boissons ou les aliments, soit pour les colorer, soit pour leur donner le goût ou le bouquet, soit pour mettre en état de vente des denrées avariées.

Ces produits adultérés, ces vins frelatés et malsains, ces bières à la strychnine ou à la picrotoxine, ces confitures artificielles à la gelée de plantes marines et au parfum fabriqué avec les produits chimiques les plus toxiques, s'exportent en grande quantité et portent dans toutes les parties du monde la maladie et parfois la mort. Que de maladies de

l'estomac, que d'anémies, que de dépérissements, que d'affections chroniques, au premier abord inexplicables, n'ont pas d'autre cause que la mauvaise qualité des aliments et des boissons! Et c'est la partie de la nation dont la santé est le seul capital, ceux qui doivent vivre du produit de leurs bras, les ouvriers, qui en sont les victimes les plus assurées.

Il y a là une question de médecine publique et je dirai même d'hygiène internationale du plus haut intérêt. A la science du mal il faut opposer la science du bien. Il n'est pas une falsification que ne puisse reconnaître l'expert chimiste et qui ne serait dévoilée et justement punie si la vigilance de la société avait une activité suffisante.

Résumé sommaire de la législation spéciale de différents pays.

Dans les États-Unis d'Amérique, les administrations sanitaires peuvent poursuivre directement devant la justice les contraventions aux règlements de police sanitaire. Presque toutes les villes, Washington, Boston, Philadelphie, Cincinnati, etc., ont organisé des bureaux d'hygiène calqués sur le modèle de celui de New-York et entretiennent comme annexes de ces bureaux des laboratoires d'analyses et des chimistes experts. Ces bureaux d'hygiène sont, comme vous le savez, sous la direction des Conseils de santé dont tous les fonctionnaires doivent être médecins et hygiénistes, et relèveront du *Ministère de la Santé*, dont la création vient d'être votée.

L'Angleterre possède plus de quatre-vingts laboratoire d'analyses annexés aux divers districts sanitaires, dont les fonctionnaires relèvent directement du *Local Government Board.* Presque tous les districts régionaux ont un Comité de santé et un inspecteur sanitaire en chef. Cet inspecteur, à Liverpool, par exemple, a sous ses ordres, entre autres subordonnés, quatre inspecteurs spéciaux pour la surveillance des substances alimentaires.

La nouvelle *Loi pour supprimer les infractions au règlement concernant les aliments et pour obtenir la vente de produits alimentaires purs et de bonne qualité*, loi édictée en août 1875, laisse peu à désirer, et a déjà servi de modèle en Allemagne et en Suisse.

Permettez-moi de vous rappeler quelques-unes de ses dispositions les plus intéressantes :

En vertu de l'article 10 : « La ville de Londres et les localités qui en dépendent, ainsi que tous les comtés, choisissent un ou plusieurs chimistes, dont la nomination devra être approuvée par le représentant du Gouvernement dans cette ville ou dans ce village.

« Art. 11. Le Conseil municipal d'une localité quelconque est en droit d'engager comme chimiste un homme compétent d'une autre ville ou d'un autre village.

« Art. 12. Tout acheteur a le droit de faire analyser par ledit chimiste, et pour une somme qui ne devra jamais être supérieure à 12 fr. 60 c., un article alimentaire ou un produit quelconque et exiger un certificat du résultat de l'analyse.

« Art. 13. Dans chaque localité l'autorité municipale devra désigner un officier sanitaire ou un inspecteur des poids et mesures, ou un inspecteur des marchés, ou un agent de police qui se procurera un échantillon des produits alimentaires, ou des drogues vendues contrairement au présent acte. Il fera faire l'analyse dudit échantillon et se fera remettre par le chimiste le certificat d'analyse.

« Art. 14. Les personnes qui achètent un produit alimentaire ou pharmaceutique, avec l'intention de le faire analyser, devront, aussitôt l'achat fait, prévenir le vendeur qu'elles ont l'intention de faire analyser l'article en question par le chimiste.

« L'acheteur devra, en outre, demander au vendeur de partager l'article en trois échantillons, qui devront être cachetés ou empaquetés suivant la nature même du produit alimentaire ou pharmaceutique. Un des échantillons sera laissé au vendeur, l'autre sera remis au chimiste ; le troisième sera conservé par l'acheteur pour servir au besoin de terme de comparaison.

« Art. 15. Dans le cas où le vendeur n'accepte pas l'offre que l'acheteur est tenu de lui faire de partager l'échantillon en sa présence, le chimiste devra partager ledit échantillon en deux parties égales et remettre l'une d'elles à l'acheteur, qui la conservera pour le cas où des poursuites seraient entreprises.

« Art. 17. Tout marchand qui refusera de vendre au fonctionnaire désigné par le présent acte un produit alimentaire quelconque ou un produit pharmaceutique, sera passible d'une amende qui ne pourra dépasser 10 livres sterling. »

La pénalité est assez rigoureuse. Le taux des amendes est compris entre 2 et 50 livres (de 15 à 1,250 francs).

La récidive entraîne la condamnation à six mois de prison.

L'amende de 50 livres est infligée à celui qui, contrevenant à l'article 3, aura mélangé, coloré, teint ou poudré un article alimentaire quelconque avec des substances de nature à nuire à la santé.

L'Allemagne est riche de nombreux laboratoires d'analyses. Chaque autorité administrative a auprès d'elle un fonctionnaire médical, convenablement rétribué, remplissant le rôle de conseiller sanitaire et ayant droit d'initiative.

La *Loi concernant le commerce des denrées alimentaires, des épices et des objets de consommation*, adopté par le Bundesrath et le Reichstag et promulguée le 14 mai 1879, nous semble la plus prévoyante, la plus sévère et la plus complète de toutes celles qui ont été faites jusqu'à ce jour. Nous y retrouvons les plus sages dispositions de la loi anglaise, nous y remarquons particulièrement les articles suivants :

« § 1. Le trafic des denrées alimentaires et des objets de consommation, ainsi que des jouets, tapisseries, couleurs, de la vaisselle, de la gobeletterie, de la batterie de cuisine et du pétrole, est soumis à une surveillance dans la mesure de cette loi.

« § 2. Les employés de la police sont autorisés à prendre, à leur choix, en vue de la vérification, des échantillons des objets désignés au § 1. Sur sa demande une partie de l'échantillon, officiellement fermée et cachetée, sera remise au propriétaire. — L'échantillon prélevé sera payé au prix d'achat ordinaire.

« § 17. Lorsque le lieu de l'action possédera un établissement public pour l'examen technique des objets d'aliments et de consommation, les amendes prononcées en vertu de la présente loi seront, en tant qu'elles appartiendront à l'État, versées à la caisse à laquelle incombent les frais d'entretien de l'établissement. »

Les amendes prononcées en vertu des §§ 8, 9, 10, 11, 12, 13 et 14 varient de 50 à 1,500 marks. La durée d'emprisonnement, en moyenne de six mois, peut être de dix ans et même devenir perpétuelle, s'il y a eu mort d'homme résultant de la contravention.

En Autriche, les médecins sanitaires provinciaux (*referent-Aerzte*) et les médecins de district, chargés de faire exécuter les lois et règlements sur l'hygiène, doivent veiller à la bonne qualité des denrées alimentaires et prendre l'initiative des poursuites contre les raudeurs et falsificateurs.

Chaque commune de la Hongrie a son comité communal d'hygiène et un médecin communal chargé de faire appliquer les lois et règlements de salubrité publique. Chaque département a une commission d'hygiène, un médecin sanitaire en chef et des médecins sanitaires d'arrondissement. Grâce à cette bonne organisation médicale relevant directement d'une division spéciale du Ministère de l'intérieur, *division dont tous les fonctionnaires doivent être médecins*, la surveillance est active et efficace.

En Italie existent plusieurs dispositions législatives contre la vente des denrées alimentaires et des boissons avariées ou falsifiées.

Ainsi dans le décret publié en 1874, pour l'exécution de la loi sur la santé publique du 20 mars 1865, nous trouvons :

« Art. 52. La surveillance sur la salubrité des aliments mis en vente appartient surtout aux maires, qui l'exercent soit personnellement, soit par des commissions municipales de santé.

« Art. 53. Avec les aliments sont comprises les boissons.

« Art. 54. Sont considérés comme insalubres :

« 1° Les fruits gâtés ou verts ;

« 2° Les aliments gâtés, comme les viandes pourries, les céréales altérées, les légumes pourris, les poissons qui ont subi un commencement de fermentation, etc.;

« 3° Les aliments altérés avec des substances hétérogènes;

« 4° Les viandes d'animaux morts de maladie;

« 5° Les boissons altérées avec des matières nuisibles de quelque nature qu'elles soient.

« Art. 55. L'usage de ces aliments et de ces boissons est sévèrement défendu, sans aucune exception, par tous les moyens que les maires jugeront utile de faire adopter dans leurs règlements d'hygiène publique. »

Voici les articles du Code pénal italien édicté le 20 novembre 1859, modifié par les décrets des 26 novembre et 30 décembre 1865 : Art. 416. Tous ceux qui vendent des comestibles, des vins, esprits, liqueurs et autres boissons, s'ils les entremêlent avec des substances nuisibles, seront condamnés à la prison et la durée de leur détention, au minimum d'un mois, pourra atteindre jusqu'à deux années. Les articles 417, 685, 689 indiquent les mêmes peines pour ceux qui transportent les aliments et les boissons falsifiées ou adultérées.

Enfin le bureau d'hygiène de Turin possède un petit laboratoire pour les plus simples expertises chimiques sur les boissons et les aliments; et dans les cas plus graves et difficiles il a à sa disposition, par le décret du 8 avril 1871, le grand laboratoire de chimie du musée industriel de Turin, dirigé par le savant professeur Cossa. Le bureau de police municipale a pour mission de faire exécuter les ordres donnés par le directeur du bureau d'hygiène.

En Russie, le commerce des denrées alimentaires est surveillé par des comités locaux de salubrité publique et par les médecins sanitaires attachés à chaque division administrative.

En France, la répression est insuffisante, faute d'activité dans la recherche et la poursuite des délinquants. La surveillance directe des agents de l'État ne s'exerce guère que sur les boissons fermentées. La division des pouvoirs, le défaut d'initiative auquel sont condamnés les Conseils d'hygiène, sont cause de cette liberté de nuire laissée aux fasificateurs. Hâtons-nous de dire qu'il y a une réaction favorable, que certaines municipalités organisent des laboratoires d'analyses, que les agents du gouvernement commencent à prendre l'initiative des poursuites trop rarement tentées par les particuliers.

Avant 1848, l'organisation de l'hygiène publique était abandonnée au bon vouloir des municipalités. Les lois des 14 décembre 1789 et 28 septembre 1794, non encore abrogées, leur donnaient les droits les plus étendus. La plupart négligeaient d'en faire usage.

L'impulsion manquait, faute d'une organisation reliant entre eux tous les éléments épars, les dirigeant vers un même but et fixant une législation uniforme. C'est ce que comprit Tourret, ministre de l'agriculture, du commerce et des travaux publics, en créant, le 10 août 1848, un Comité consultatif d'hygiène; il décrétait, le 18 décembre de la même année, la formation de Conseils d'hygiène et de salubrité dans chaque arrondissement, dans les chefs-lieux de cantons, et d'un Conseil central d'hygiène et de salubrité dans chaque département.

« Ces Conseils d'hygiène et de salubrité, entre autres attributions, doivent donner leur avis sur les qualités des aliments, boissons, condiments et médicaments livrés au commerce » (1).

Cette organisation, imitée dans plusieurs pays et particulièrement en Belgique, donnerait les meilleurs résultats si l'initiative appartenait aux Conseils d'hygiène et de salubrité, si, comme le demandent les médecins et tous les hommes instruits en hygiène, ils dépendaient d'une direction *autonome* de la santé publique; s'ils n'étaient pas subordonnés à des administrations irresponsables et incompétentes, dont l'autorité réduit au minimum

(1) Décret du 18 décembre 1848.

leur rôle consultatif. Un bon nombre de ces Conseils n'est pas même convoqué pour les séances règlementaires.

L'allocation dérisoire accordée à ces Conseils d'hygiène et de salubrité, 58,690 francs pour toute la France, rend impossible un fonctionnement utile et ne permet pas la création de laboratoires d'analyses permanents et la rémunération de chimistes experts. Vingt Conseils centraux de chefs-lieux de département ne figurent pas pour la moindre somme dans le budget départemental, et ce sont, bien entendu, les Conseils des départements les plus arriérés, ceux dont les populations souffrent le plus d'une mauvaise hygiène publique.

Des municipalités plus éclairées, et justement soucieuses des intérêts de leurs administrés, ont cherché à remédier à cette organisation imparfaite, en profitant de la latitude presque absolue que leur laissent les lois anciennes non abrogées. A l'imitation de la généreuse ville de Turin, à l'initiative de laquelle nous ne saurions trop applaudir, à l'imitation de Bruxelles, des grandes cités des États-Unis, elles ont créé des bureaux d'hygiène,

Ces bureaux fonctionnent et rendent déjà les plus grands services à Nancy et au Havre. Lyon, Marseille et Bordeaux s'occupent activement d'organiser leurs bureaux d'hygiène, et nous ne désespérons pas de voir prochainement Paris suivre cet exemple salutaire. La création d'un service de la statistique municipale publiant chaque semaine la statistique des causes de décès, et qui nous promet, dans un temps prochain, le bulletin des cas de maladies contagieuses, l'organisation d'un *laboratoire municipal d'analyses* institué près la Préfecture de police de la Seine, sont les préludes d'une organisation plus complète et centralisée entre des mains compétentes.

Installé depuis dix-huit mois, et dirigé par M. Ch. Girard, un de nos plus savants chimistes, le laboratoire municipal a déjà rendu de grands services peur la constatation et la répression des falsifications des denrées alimentaires. Jusqu'à ce jour, il n'est pas ouvert au public. Il reçoit de l'administration les échantillons de substances à analyser, ou les fait prélever par ses agents chez les débitants contre lesquels une plainte a été adressée à la Préfecture ou au commissaire de police.

L'importance chaque jour grandissante de cette utile institution va permettre d'en étendre les bienfaits. Un projet, qui n'attend plus que quelques formalités pour être mis à exécution, augmente le nombre des fonctionnaires et en étend les attributions. Le personnel, outre les aides chimistes, comprendra :

1° Un chef de laboratoire ayant sous sa direction ;

2° Un contrôleur général ;

3° Cinquante agents (deux au moins par arrondissement) obéissant aux ordres du contrôleur général.

Les plaintes pourront être adressées directement au laboratoire. Le plaignant recevra un récépissé détaché du registre à souche sur lequel seront inscrits les noms et adresse du vendeur, la nature et la qualité de la marchandise, les motifs de la plainte.

Les échantillons apportés par le plaignant seront analysés. En cas de constatation d'une altération ou d'une sophistication, le contrôleur général, prévenu par le chef du laboratoire, fera faire les prélèvement officiels en double ; un échantillon pour le laboratoire et un second conservé pour l'expertise contradictoire.

La falsification est-elle constatée, la plainte est envoyée au procureur de la République qui poursuit d'office. Le public n'est prévenu qu'après le jugement. Le plaignant peut alors, s'il le juge convenable, même après la condamnation en police correctionnelle, exercer son droit de poursuites en dommages et intérêts.

Des recherches, avec prélèvements d'échantillons, seront faites chez des marchands et fabricants, soit à la suite d'une plainte, soit à l'instigation du conseil de salubrité et du comité consultatif d'hygiène. Elles auront lieu aussi, et ce sera, nous l'espérons, le cas le plus fréquent, par l'initiative du chef de laboratoire.

En Suisse, les villes de Saint-Gall, de Bâle (ville), de Zurich, de Neufchâtel, de Lucerne et de Lausanne ont un laboratoire cantonal d'expertises établi et entretenu aux frais de leurs cantons respectifs.

Chaque commune, chaque habitant peut envoyer à ce laboratoire les aliments et boissons à examiner. La taxe est très-modérée. Elle est supportée par celui qui a demandé l'analyse, si la substance est reconnue naturelle. Si, au contraire, la falsification est reconnue, les frais d'analyse sont payés par le vendeur et compris dans les amendes et dépens auxquels il est condamné.

L'analyse est-elle demandée par une Commission de santé communale (*Gesundheitskommission*) ou par la Commission sanitaire cantonale (*Sanitätskommission*), la taxe est près de moitié moindre et des plus minimes.

Les Commissions de santé cantonales et communales doivent, conformément aux règlements qui les régissent, faire prendre les échantillons de toutes les substances qui pourraient leur paraître suspectes et les faire analyser. Ces échantillons sont prélevés par un ou deux membres de la Commissian sanitaire communale ou cantonale. Ils doivent être divisés en trois portions, empaquetées et scellées : l'une est conservée par la Commission sanitaire ; la seconde est remise au chimiste, et la troisième laissée au vendeur.

Les plaintes des particuliers doivent être adressées à la Commission sanitaire communale ou cantonale ou directement au laboratoire cantonal.

Le produit des amendes est partagé, par moitié, entre la caisse communale et la caisse cantonale.

Dans les laboratoires de Zurich et de Saint-Gall, les médecins des Commissions sanitaires sont convoqués tous les ans pour suivre des cours pratiques et s'exercer à reconnaître les caractères physiques et chimiques des substances alimentaires naturelles et les distinguer d'avec celles qui sont falsifiées.

La Belgique ne possède encore qu'un laboratoire d'analyses pour les substances alimentaires et autres : c'est le laboratoire municipal de Bruxelles. Il est question de suppléer à cette lacune dans les principaux centres de population, en confiant les analyses aux pharmaciens des Commissions médicales. La question vient d'être étudiée par l'*Assemblée nationale scientifique d'hygiène et de médecine publique* de 1880. La septième question du programme de cette réunion était divisée en deux parties :

1° Des falsifications des denrées alimentaires, des moyens pratiques de les reconnaître et de le réprimer ;

2° De l'institution de laboratoires spéciaux d'analyses qui seraient mis à la disposition des administration locales.

Après discussion d'un rapport très-intéressant présenté par M. Gille, l'Assemblée a élaboré un projet de règlement que je reproduis *in extenso :*

« Art. 1. Les Commissions médicales provinciales sont chargées de la surveillance des denrées alimentaires.

« Art. 2. Les Commissions médicales provinciales feront faire, par des chimistes compétents, les analyses nécessaires pour constater les falsifications et autres défectuosités de ces denrées ainsi que celles des autres produits de consommation journalière dans les ménages.

« Art. 3. Elles achèteront ou feront acheter périodiquement par les agents assermentés, désignés par le Gouvernement, les substances destinées à être analysées. Celles-ci seront divisées en trois parties égales, dont la première sera remise au vendeur, la seconde à la Commission médicale, la troisième au chimiste. Ce dernier transcrira dans un registre à ce destiné : 1° le nom de la substance analysée ; 2° sa provenance ; 3° le nom de l'acheteur ; 4° la date de l'acquisition ; 5° le résultat de l'analyse ; 6° les observations.

« Art. 4. Seront considérées comme falsifiées au point de vue des articles 500 et 501 du Code pénal, toutes substances alimentaires ou même commerciales, renfermant une dose

d'impureté dépassant la tolérance mentionnée dans la liste dressée par le Ministre de l'intérieur, ou ne réunissant pas les conditions indiquées dans ces listes.

« Art. 5. Quand l'analyse aura révélé que la substance ne possède pas les qualités requises, celle-ci sera déposée sous cachet, pour être remise ensuite, avec le procès-verbal de constatation, au Ministère public, conformément à l'art. 23 de la loi du 12 mars 1818.

« Art. 6. La rémunération des chimistes sera réglée sur avis de la Commission médicale. »

Sur la proposition de M. A.-J. Martin (de Paris), l'Assemblée a pris en sérieuse considération le vœu qu'il soit permis aux particuliers d'apporter aux laboratoires officiels d'analyses des échantillons des produits qu'ils vendent ou achètent, afin de faire vérifier s'ils réunissent les conditions de pureté requises.

La meilleure organisation est celle dans laquelle la recherche des falsifications est faite, non-seulement par les Commissions et les inspections sanitaires, mais encore directement par les chefs de laboratoire assermentés. Il est indispensable qu'ils soient aidés dans leur mission par l'initiative individuelle. Il faut que chacun puisse s'adresser directement au laboratoire municipal ou cantonal d'analyses, y porter sa plainte et y faire analyser l'échantillon de la denrée alimentaire qui lui paraît suspecte.

L'initiative individuelle pourrait par l'Association augmenter considérablement son action. Les Sociétés d'hygiène en se multipliant et en organisant des laboratoires, les Sociétés de consommation pourraient avertir les autorités compétentes et stimuler activement la poursuite des falsificateurs.

Les lois et les pénalités qui les sanctionnent sont, en général, suffisantes. Je voudrais cependant y voir ajouter la punition qui, en France, atteint les vendeurs à faux poids ainsi que les falsificateurs du vin et du lait. Ils sont condamnés à la confiscation de la marchandises frelatée, à payer les frais d'insertion dans les journaux et ceux de l'affichage des considérants et arrêtés du jugement qui les a condamnés. Une de ces affiches peut être apposée à leur porte, et leur établissement peut être fermé pendant quelques jours. Le public est ainsi averti et mis en garde contre les tromperies à venir de ces ennemis de la santé publique.

Mesures préventives.

Je viens Messieurs, de vous entretenir longuement des mesures répressives. Pourrait-on, au moins dans une certaine mesure, prévenir les falsifications?

Pour rendre plus exactement ma pensée, serait-il possible de ne laisser mettre en vente que des substances alimentaires reconnues de bonne qualité ? En théorie, il devrait en être ainsi. Pratiquement, il est impossible à l'autorité la plus vigilante de garantir la pureté de tous les aliments et boissons, non plus que de tous les autres articles de commerce.

Il y a cependant des tentatives dans ce sens. En Angleterre, le thé, qui, comme vous le savez, Messieurs, est si souvent frelaté par les Chinois et par les importateurs, est soumis, en douane, à un examen chimique (1), et l'entrée dans le pays n'en est permise que lorsque la bonne qualité a été constatée.

Dans une importante discussion du Comité d'hygiène publique de France, le 16 juillet 1878, il a été question d'imposer une marque de garantie obligatoire à la plupart des boissons et denrées alimentaires. Cette proposition a été et devait être rejetée.

---

(1) Loi anglaise. *Dispositions particulières pour le thé :*

« Article 30. A partir du 1er janvier 1876, tous les thés importés en Angleterre seront soumis à l'examen des commissaires de la douane, qui feront analyser les thés de qualité suspecte.

« Ceux qui seront trouvés mélangés avec d'autres substances ou dépourvus d'arome et de qualité seront consommés comme thés par les équipages de navires, si les chimistes les déclaremt inoffensifs pour la santé ou détruits, s'ils sont déclarés nuisibles. »

Cette marque de garantie élevait naturellement le prix des denrées, et les marchands avaient intérêt à se soustraire à l'obligation. Il en serait tout autrement si, au lieu d'être obligatoire, cette marque de garantie était facultative. Les producteurs et les marchands honnêtes auraient intérêt à la demander. Ce serait un impôt volontaire que payeraient les citoyens aisés et dont le produit, servant à multiplier et à entretenir les laboratoires officiels d'analyses, viendrait en aide aux ouvriers et aux malheureux en activant la surveillance des substances qui servent à leur alimentation.

Pour vous donner une idée de ce que pourrait produire l'impôt volontaire de cette *marque de garantie facultative*, alors qu'elle ne serait au maximum que de 2 à 5 pour 100 de la valeur vénale de la marchandise, il me suffira de vous rappeler que la marque de contrôle obligatoire des objets fabriqués en or ou en argent rapporte, en France, plus de 6,000,000 de francs, et coûte à l'État moins de 300,000 francs de frais de laboratoire et d'employés.

CONCLUSIONS.

Je résume, sous forme de conclusions, les principales données qui ressortent de cette étude :

1° Presque toutes les législations sont suffisantes pour la répression de la falsification des aliments et des boissons.

2° Dans les pays où cette répression est insuffisante, la surveillance est imparfaite. La recherche et la constatation des contraventions doit être activée :

A. Par la création de *laboratoires municipaux ou cantonaux d'analyses*;

B. Par la mission confiée aux Commissions sanitaires et aux inspecteurs de la santé de rechercher et de poursuivre les délinquants;

C. Par la facilité donnée aux particuliers et aux associations (Sociétés d'hygiène, Sociétés de tempérance, Sociétés de consommation, etc.), de porter leurs plaintes aux Commissions ou aux inspecteurs sanitaires et même directement aux chefs des laboratoires municipaux ou cantonaux d'analyses.

3° Une marque de garantie facultative, scellant, après analyse chimique, les substances alimentaires examinées dans les laboratoires d'analyses spécialement désignés, permettrait de fournir à la consommation du public des denrées alimentaires parfaitement pures.

Le produit de cette marque de garantie serait intégralement affecté à l'entretien des laboratoires d'analyses et à la subvention des agents chargés de rechercher et de poursuivre les falsificateurs.

LE LABORATOIRE MUNICIPAL DE LA PRÉFECTURE DE POLICE DE PARIS

POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES ALIMENTAIRES

Ce qui existe à l'étranger depuis longtemps devait naturellement s'exécuter un jour ou l'autre en France. Déjà, en principe, ainsi qu'on a pu le lire dans l'article précédent, la création d'un laboratoire spécial avait été décidée et la fonction avait même été ordonnancée. Un chimiste distingué, M. Charles Girard, bien connu pour ses travaux sur les couleurs d'aniline, ce qui lui avait même donné une compétence toute spéciale pour l'analyse des vins fuchsinés, fut désigné alors comme chef du service de la Préfecture de police.

Ce chimiste, habile praticien, organisa alors avec beaucoup de compétence un laboratoire complet, qu'il fera naturellement servir à des travaux d'un ordre plus élevé et qui deviendra ainsi une ressource précieuse pour l'avenir.

Depuis plus d'une année, ce laboratoire fonctionnait et rendait des services à l'administration, lorsqu'il fut décidé qu'une plus grande extension lui serait donnée dans l'intérêt du public.

Or, nous lisons dans les journaux politiques deux notes que nous allons reproduire avec confiance, car elles nous paraissent officielles.

Première note. — Après plusieurs remises nécessitées par des travaux supplémentaires, on annonce officiellement pour demain, 1er mars, l'ouverture du Laboratoire municipal de chimie à la Préfecture de police.

Voici, sur le fonctionnement de cet utile établissement, d'intéressants détails.

Les analyses que le public sera admis à faire faire dans ce laboratoire seront de deux sortes : analyses qualitatives, déterminant simplement la qualité des substances à analyser, et analyses quantitatives portant sur les divers éléments composant la substance à analyser.

Les analyses qualitatives seront gratuites. A la réception de l'échantillon à analyser, le déposant recevra un récépissé qu'il devra représenter lorsqu'il voudra savoir le résultat de l'analyse.

Il lui sera remis alors un bulletin portant que l'échantillon a été trouvé bon, mauvais ou falsifié. Ce bulletin portera, en outre, la mention suivante : Toute personne qui userait du présent bulletin pour nuire à la réputation d'autrui, commettrait le délit de diffamation. (Article 18 de la loi du 17 mai 1819.) »

Les analyses quantitatives, pour lesquelles le dépôt et le retrait des échantillons à analyser seront accompagnés des mêmes formalités, se feront d'après le tarif ci-dessous :

Dosage du plomb dans les étains et les étamages, taxe de cinq francs.

Dosage des métaux toxiques dans toutes les matières alimentaires, jouets, tentures et tapisseries; analyse de l'eau, des graisses, beurres et fromages, sucres, mélasses, miels, alcools, cafés, chicorées, vinaigres et œufs, taxe de dix francs.

Enfin, analyse des vins, bières, cidres, liqueurs, du lait, du pain, de la farine, des huiles comestibles, des sirops et confitures, de la confiserie et de la pâtisserie, des fruits secs et confits, du chocolat, du cacao, des extraits de viandes et conserves de poissons, des épices, du thé et des truffes, taxe de vingt francs.

Le dépôt des échantillons, qui aura lieu tous les jours non fériés, de onze heures du matin à trois heures de relevée, au rez-de-chaussée, près de l'escalier F, caserne de la Cité, devra être accompagné de la déclaration des nom, prénoms, profession et adresse du déposant et de ceux du producteur ou commerçaut d'où émanent les produits à analyser.

Quoique le Laboratoire de chimie ne soit point encore officiellement ouvert, plusieurs commerçants en comestibles, représentant des maisons considérables de Paris, se sont adressés à la Préfecture de police pour obtenir des renseignements sur les trichines et les moyens de les reconnaître.

On leur a donné à ce sujet toutes les explications nécessaires, et on leur a indiqué en outre la manière de procéder à un rapide examen des viandes salées.

Il y a là un bon exemple à suivre pour les commerçants de Paris.

Deuxième note. — L'ouverture, à la Préfecture de police, du Laboratoire d'expertise publique, peut être considérée comme une des mesures d'utilité dont l'urgence se faisait le plus sentir.

On sait que les négociants, comme les particuliers, pourront y faire analyser les boissons et denrées alimentaires de toute espèce pouvant, par leur usage, intéresser la santé publique.

Le bureau d'analyses a reçu grand nombre de personnes demandant à faire constater les qualités inoffensives de nombreuses denrées, notamment de lait, de vins, d'alcools.

M. Charles Girard, directeur du Laboratoire, donne l'exemple d'une grande complaisance vis-à-vis du public; il a pour collègues six chimistes et pour auxiliaires trente-deux inspecteurs, étudiants en chimie, qui trouveront dans ces expertises une excellente occasion de poursuivre pratiquement leurs études, etc., etc.

ANALYSE DES BEURRES

Voici les procédés employés actuellement au laboratoire municipal, établi à la Préfecture de police, pour la détermination de la présence dans le beurre des graisses étrangères.

Ces procédés sont au nombre de deux :

1° On introduit 15 grammes de beurre dans une capsule, et on fait fondre au bain-marie; après que l'eau et les impuretés se sont déposées, on décante avec soin et on filtre, soit sur un entonnoir placé avec un petit Becherglas (1) dans l'étuve, soit un entonnoir à eau chaude : le beurre limpide après filtration est refroidi. On pèse le vase, on enlève avec une baguette 3 à 4 grammes qu'on introduit dans une capsule de 12 centimètres de diamètre avec la baguette et le beurre adhérent : on pèse le Becherglas, et la différence donne le poids du beurre. Dans la capsule, on ajoute 50 centimètres cubes d'alcool et 1 à 2 grammes de potasse pure. Le liquide est chauffé au bain-marie jusqu'à ce que l'eau ajoutée peu à peu n'y produise plus de trouble, ce qu'on atteint généralement au bout de cinq minutes de chauffe; si, par l'addition brusque d'une grande quantité d'eau, on avait un précipité de flocons de graisse, il faudrait recommencer toute l'opération. La solution est évaporée au bain-marie, à consistance sirupeuse, le résidu dissous dans 100 à 150 centimètres cubes d'eau et la solution rendue fortement acide par de l'acide sulfurique étendu. Le tout est alors chauffé au bain-marie pendant une demi-heure environ, jusqu'à ce que la séparation des acides soit bien complète, et que le liquide aqueux soit devenu absolument limpide.

D'autre part, on sèche à 100 degrés et on tare un filtre de 10 à 12 centimètres de diamètre, en papier Berzélius suffisamment épais pour que l'eau chaude ne passe que goutte à goutte, on le remplit à moitié d'eau et on y verse le contenu de la capsule, en ayant soin que le niveau du liquide ne dépasse jamais les deux tiers de la hauteur du filtre.

La capsule et la baguette sont lavées à l'eau chaude qui enlève parfaitement les acides gras, puis le lavage de ces acides est continué sur le filtre jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule n'offre plus de réaction acide; on ne court, d'ailleurs, aucun risque de faire passer les acides gras au travers du filtre mouillé.

Après le lavage, on plonge l'entonnoir dans de l'eau froide, et dès que les acides se sont solidifiés, on sèche le filtre à 100 degrés dans un Becherglas taré, jusqu'à ce que le poids ne varie plus, ce qu'on atteint au bout de deux heures. On trouve ainsi le poids des acides gras non volatils et insolubles dans l'eau.

Le beurre donne, par ce procédé, 86.5 à 87.5, quelquefois 88 pour 100 d'acides gras. Les graisses animales qui servent à la falsification en renferment 95.5 pour 100; par conséquent, un excès de $95.5 - 87.5 = 8$ pour 100, à cause de l'absence complète d'acides gras volatils ou solubles. Si donc, en analysant un beurre, on trouve, pour la teneur en acides, un chiffre supérieur à 87.5, par exemple, 91 pour 100, soit un excès de 3.5, on doit en conclure que le beurre est falsifié et qu'il a reçu, au minimum, une addition de $3.5 \times 100 = 43$ pour 100 de graisse étrangère.

2° On emploie une solution titrée de potasse dans l'alcool concentré, à 28gr.05 de potasse par litre, et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique équivalente volume à volume, 18gr.25 d'acide chlorhydrique par litre, ce que l'on détermine au moyen d'un dosage au nitrate d'argent. On opère sur 1 gramme de beurre sec et filtré; comme dans le procédé précédent, on arrose de 25 centimètres cubes de solution de potasse dans un Becherglas. On chauffe au bain-marie en agitant jusqu'à ce que le beurre soit dissous. On couvre le vase d'un verre de montre et on laisse bouillir légèrement l'alcool pendant quinze minutes. On lave le verre de montre à l'alcool, on ajoute une goutte de solution alcoolique au

(1) C'est un gobelet à parois minces, en verre de Bohême, désigné en France sous le nom de vase à filtration chaude.

trentième de phtaléine du phénol (1), puis on verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration.

En retranchant le nombre de centimètres cubes employés de 25, on trouve la quantité de potasse neutralisée par les acides gras du beurre.

Il faut avoir soin de vérifier tous les cinq ou six jours le titre de la solution de potasse.

1 gramme de beurre exige de 225 à 232^{cc}.4 de potasse, en moyenne 227; 1 gramme de suif ou autre graisse animale exige de 195 à 197 centimètres cubes de potasse.

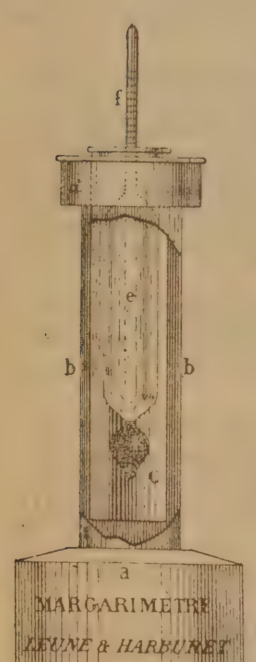
M. Ch. Girard, directeur du Laboratoire municipal, considère comme falsifié tout beurre demandant moins de 221^{cc}.5 de potasse; ce qui, dans le cas le plus défavorable, ne laisserait pas passer de beurre renfermant plus de 30 pour 100 de graisses étrangères.

Margarimètre.

Nous avons donné les deux procédés d'analyse chimique; voici maintenant le procédé industriel et pratique que garantissent MM. Leune et Harburet, et qu'ils ont présenté à une des dernières séances de la Société d'encouragement.

Instrument constatant la pureté des beurres, ainsi que la quantité de corps gras étrangers qui y sont mélangés.

MODE D'EMPLOI



L'instrument se compose : d'une chaudière (*a*) surmontée d'un manchon, (*b*) d'une éprouvette en métal (*c*), et d'un *margarimètre* en verre (*e*); ce dernier comporte dix divisions dont chacune correspond à un dixième de graisse ajoutée.

Pour faire une opération, on verse de l'eau dans la chaudière (environ un demi-litre) il est important que l'eau n'arrive pas à l'origine du manchon, l'éprouvette ne devant pas tremper dans l'eau.

On place la chaudière, sauf l'instrument en verre, sur un foyer quelconque, lampe à alcool ou autre source de chaleur.

D'autre part, on fait fondre à feu nu, dans une petite casserole, environ 400 grammes de beurre, on attend que la mousse ait disparu, que le beurre ne crépite plus et on retire du feu.

Lorsque la main peut supporter la chaleur du beurre fondu, que l'on peut refroidir vivement en trempant la casserole dans l'eau froide, on verse ce beurre dans l'éprouvette jusqu'à ce qu'il soit à environ 5 centimètres du bord; on y plonge doucement le margarimètre en verre. Si une fois celui-ci plongé le beurre ne remplissait pas complétement l'éprouvette, on en serait quitte pour la remplacer par du beurre restant dans la casserole.

Faire attention de ne pas verser sur la tige de l'instrument; l'eau étant en ébullition, il ne reste plus qu'à examiner la marche du margarimètre.

Tant qu'il descend il faut attendre, mais aussitôt qu'il devient fixe, il ne reste plus qu'à regarder la division qui correspond à la surface du beurre.

Le zéro indique le beurre pur; chaque division qui s'enfonce représente 10 pour 100 de graisse. Ainsi, trois divisions en plus de zéro représentent 30 pour 100 de graisse; cinq divisions 50 pour 100 et ainsi de suite.

(1) Ce produit se prépare ainsi qu'il suit : on chauffe de 120 à 130 parties de phénol, 5 parties anhydrique phtalique et 4 parties acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la matière devienne solide au bout de la baguette; on lave à l'eau et on fait sécher.

La dernière division marquant 100 indique la graisse pure.

Le margarimètre avant d'être livré aux intéressés a subi plus de six cents expériences qui le placent au premier rang pour l'exactitude des résultats.

Il se trouve actuellement chez les principaux marchands de beurre de Paris, dans les collèges municipaux, dans les hôpitaux, à l'École polytechnique, au Conservatoire des Arts et Métiers, chez les laitiers en gros, etc.

Les services qu'il peut rendre à l'alimentation sont incalculables; on ne paiera plus pour du beurre un mélange de graisses inconnues.

Des expériences sont faites tous les lundis, 16, rue Sauval, Paris.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Nouveau procédé pour préserver les chaudières à vapeur des incrustations.

Le nouveau procédé imaginé par M. J. Pistre consiste à introduire dans les chaudières 500 grammes d'huiles lourdes (goudron de houille distillée) par 1,000 litres d'eau. Cette proportion est celle observée avec les eaux du Rhône. Elle devra être portée à 1 kilogramme pour les chaudières alimentées par l'eau de mer.

Cette quantité de 500 grammes par chaque 1,000 litres d'eau du Rhône est suffisante pendant un mois du service actif de la chaudière, et celle de 1 kilogramme par chaque 100 litres est suffisante pendant quinze jours de service actif des chaudières alimentées par l'eau de mer.

Au reste, le goudron de houille, vu sa propriété conservatrice des tôles, n'offre aucun inconvénient pour doubler les doses ci-dessus indiquées dans le cas où les incrustations anciennes résisteraient à son action dissolvante. Si, au contraire, les chaudières se trouvent propres lorsqu'on applique le procédé, les doses peuvent être réduites en raison de la qualité des eaux d'alimentation; c'est là une question d'appréciation que les mécaniciens sont en état de résoudre.

Les applications faites établissent d'une manière certaine les résultats suivants :

1° D'après le nouveau procédé antitartrique, les principes calcaires et salins donnant lieu à la formation du tartre et des incrustations sont précipités à l'état liquide au fond de la chaudière ;

2° Les anciennes formations tartriques sont détachés en croûtes ou liquéfiées;

3° Les économies à réaliser sur le combustible sont de 10 à 15 pour 100.

Les chaudières qui exigeaient de très-fréquents nettoyages, selon la nature des eaux d'alimentation, n'ont plus besoin que d'être vidées de loin en loin et à des époques indéterminées; on laisse échapper par le robinet de décharge le dépôt liquide des matières tartriques précipitées au fond de la chaudière, laquelle est rendue entièrement propre au moyen de quelques seaux d'eau qui entraînent les résidus plus ou moins liquéfiés.

Il sera facile de s'assurer de la puissance du nouveau procédé en l'appliquant à des chaudières déjà revêtues à l'intérieur de croûtes tartriques; elles en seront débarrassées en quelques jours : il suffira, pour cela, d'augmenter avec intelligence la dose du goudron de houille suivant l'épaisseur des incrustations et leur ancienneté. Cette application les rendra intérieurement aussi propres que si elles sortaient de l'atelier du fournisseur.

Le goudron de houille (coaltar) joint à sa propriété antitartrique celle de conserver les tôles, rivets et métaux, composant l'intérieur des générateurs, en les préservant de l'oxydation produite par l'humidité.

Les produits employés jusqu'à ce jour ont, au contraire, la propriété d'altérer plus ou moins ces mêmes métaux.

Matière plastique. — Capsulage hermétique. — Conservation des viandes.

M. A. Potel, boulevard Voltaire, 160, fait à la Société d'encouragement de l'industrie nationale une communication sur un nouveau produit et ses applications industrielles :

Messieurs,

Le nouveau produit que j'ai l'honneur de vous présenter, et auquel j'ai donné le nom de *poteline*, sert au capsulage hermétique des bouteilles et flacons de toutes sortes, à la fabrication de têtes de poupées absolument incassables, à la confection d'un marbre artificiel permettant de fabriquer, à bon marché, des pendules, des coupes, des boutons de portes et des plaques de propreté, des boutons de fantaisie, des clous de tapissier, et cela d'une façon toute spéciale. Ce même produit sert aussi à la conservation des viandes en leur laissant toute l'apparence de fraîcheur naturelle.

Lorsqu'il s'agit de capsuler des bouteilles ou des flacons, ce nouveau produit remplace avec beaucoup d'avantages la capsule métallique actuellement en usage.

Ce capsulage étant liquide, adhère complétement à l'orifice des vases, prenant leurs contours dans leurs plus petits détails, ce qui n'a pas lieu avec la capsule métallique. En outre, le prix de celle-ci est de 40 pour 100 plus élevé que le prix de la *poteline*.

La parfaite herméticité obtenue à l'aide de ce produit empêche toute fermentation, ce qui permet de conserver pendant un temps indéterminé des jus de fruits, pour la confection des confitures non d'une seule fois, mais au fur et à mesure des besoins, ou pour mieux dire des commandes faites aux fabricants.

Pour les conserves d'anchois à l'huile, la poteline permet de supprimer le plâtre actuellement employé et, grâce à ce bouchage, aucune déperdition d'huile n'est à craindre.

L'herméticité obtenue est tellement radicale qu'il est même possible de supprimer complétement le bouchon sur les bouteilles ou flacons à fermer.

Les échantillons de jus de fruits (groseilles et framboises), les flacons *d'huile*, *d'essence* et aussi de *pétrole* que j'ai l'honneur de vous présenter, et qui tous sont fermés sans bouchons, vous démontrent que je n'affirme que la simple vérité. Il est donc évident qui si on appliquait une couche de poteline à l'intérieur des fûts de pétrole et d'essence, aucune évaporation de ces liquides ne pourrait avoir lieu quel que fût le mauvais état des vases qui les contiendraient.

Il devient nécessaire ici de vous faire connaître les matières que j'emploie pour la fabrication de la *poteline*.

Ces matières sont : la gélatine, la glycérine et le tannin, puis, pour les rendre opaques, j'y ajoute du sulfate de baryte ou du blanc de zinc et je teinte le tout au moyen de couleurs végétales ordinaires.

Pour la fabrication de mon marbre artificiel, afin de donner beaucoup de corps à la matière, je la malaxe avec une certaine quantité de fécule, et je teinte chaque partie séparément ; puis, à un certain moment, je pétris le tout et je soumets le mélange à une pression suffisante.

La *poteline* se moule à chaud et, une fois refroidie, se prête à toute espèce de travail. On peut la tourner, la limer, la percer, la tarauder ; enfin, elle est susceptible d'un très-beau poli. Ce poli peut même s'obtenir simplement par pression. Cette facilité de travailler la poteline permet donc de la traiter comme le bronze et de monter des pendules, des coupes, des objets de bureau, etc., etc., exactement comme avec le métal.

La proportion des diverses matières que j'emploie pour composer mon produit varie naturellement avec l'usage que je veux en faire. Ainsi, pour le capsulage des bouteilles, je l'emploie presque liquide ; pour la fabrication des objets de fantaisie, très-opaque, et enfin, pour la conservation des viandes, dans l'état de pureté et de translucidité complet.

La matière dans laquelle j'enrobe mes viandes est donc absolument saine et pourrait

même se manger sans inconvénient. En outre, cette enveloppe est mobile et rien n'est plus facile que de l'arracher de dessus la viande, lorsque cette opération est devenue utile.

J'attribue la parfaite conservation des viandes dans l'*état absolument frais*, « conservation que j'ai poussée jusqu'à soixante jours et dont j'ai obtenu la certitude par vingt expériences successives, répétées depuis un an », à deux causes bien distinctes. La première, c'est que j'applique ma matière à chaud, c'est-à-dire entre 40 et 50 degrés, sur la viande, et que je détruis ainsi directement les ferments qui s'y trouvent déjà au moment de l'enrobage, sans cependant coaguler l'albumine.

Pour expliquer la seconde, je me permettrai de citer un passage de l'article consacré à la *fermentation* par M. de Laboulaye, dans son excellent *Dictionnaire des arts et manufactures* :

« Enfin, M. Gay-Lussac a encore fait voir que le jus entre aussi en fermentation, si l'on y introduit les pôles d'une pile galvanique, c'est-à-dire dans des circonstances où aucune substance ne peut y arriver du dehors. »

Ceci m'a fait penser qu'en trouvant un corps mobile hermétique et mauvais conducteur du calorique, le phénomène contraire aurait lieu, et c'est ce que la pratique m'a démontré.

La Boussole Duchemin et la Foudre.

On sait quelle désorientation les boussoles de tous systèmes subissent pendant les orages. Des rapports officiels constatent à cet égard la supériorité de la boussole circulaire Duchemin, dont nous avons fréquemment parlé. Le navire *Oxus* se trouvait dans les mers de Chine, l'an dernier, pendant un orage que les officiers du bord déclarent avoir été d'une violence épouvantable. On a remarqué que les pôles magnétiques de la boussole Duchemin ont résisté aux coups de la foudre, tandis que les barreaux droits servant à la correction des roses eurent leurs polarites modifiées. Cette constatation mérite d'attirer l'attention des marins et des physiciens. Elle prouve la grande stabilité de l'aimant des compas Duchemin, formés comme on sait, d'anneaux magnétiques.

Un pareil cas a été signalé à bord du transport l'*Orne*, pendant un orage que ce bâtiment eut à subir dans la nuit du 23 au 24 août 1875.

On sait que les compas Duchemin sont réglementaires sur la flotte de l'État.

L'ACIDE SALICYLIQUE

Nous avons publié dans notre dernier numéro de mars, page 299, les réflexions inspirées au journal *La Vigne* par l'arrêté rendu par le Ministre du commerce et de l'agriculture contre la vente des substances alimentaires auxquelles on ajouterait de l'acide salicylique pour en obtenir la conservation. Cette interdiction, qui cause à plusieurs industries une perte considérable qui peut se chiffrer par millions, a été la cause d'une enquête contradictoire d'où sont sorties plusieurs consultations, signées de médecins et physiologistes autorisés qui s'accordent tous à proclamer l'innocuité de l'acide salicylique aux doses nécessaires pour assurer la conservation des substances alimentaires telles que le vin, la bière, le lait, le beurre et autres denrées d'un emploi général.

Voici la conclusion à laquelle se sont arrêtés les savants soussignés :

« Pour toutes les raisons que nous venons d'énumérer, nous estimons en définitive que l'usage des boissons et des aliments salicylés, tel qu'il s'est répandu et qu'il tend à se répandre de plus en plus, non-seulement peut sans inconvénient être toléré par l'autorité, mais constitue même, sous bien des rapports, un véritable progrès. »

Paris, 2 mars 1881.

Ont signé :

Maurice-Raynaud, agrégé de la Faculté, médecin des hôpitaux, membre de l'Académie de médecine.

Oulmont, membre de l'Académie de médecine, médecin en chef du chemin de fer de l'Est.

Constantin Paul, agrégé de la Faculté, médecin des hôpitaux, membre de l'Académie de médecine.

Je, soussigné, déclare accepter sans aucune restriction, les conclusions de la consultation de mes collègues MM. Oulmont, Maurice Raynaud et Constantin Paul, relative à l'emploi de l'acide salicylique, comme moyen de conserver les substances alimentaires, vins, etc.

Signé : Édouard Labbé,
Médecin des hôpitaux.

Le 3 mars 1881.

Je, soussigné, me range tout à fait à l'avis de mes collègues MM. Oulmont, Raynaud (Maurice), Constantin Paul et Édouard Labbé, et, jusqu'à preuve du contraire, je ne crois pas l'emploi de l'acide salicylique, à doses faibles, aussi dangereux qu'on a voulu le dire.

Signé : Millard,
Médecin de l'hôpital Beaujon.

Je, soussigné, déclare penser comme mes collègues, MM. Maurice Raynaud, Oulmont, Constantin Paul, Labbé et Millard, que l'usage d'aliments renfermant une dose minime d'acide salicylique ne peut être dangereux.

Signé : Hallopeau,
Agrégé de la Faculté, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

Je, soussigné, accepte absolument et sans restriction les conclusions du rapport de mes collègues ci-dessus nommés.

Signé : Bucquoy,
Médecin de l'hôpital Cochin, agrégé de la Faculté de médecine.

Je, soussigné, accepte les conclusions de la consultation ci-contre, signée par mes collègues.

Signé : Bourdon,
Membre de l'Académie de médecine, médecin honoraire des hôpitaux.

Je partage l'avis de mes collègues, et crois que l'emploi de l'acide salicylique dans les proportions minimes où il est nécessaire pour assurer la conservation des produits alimentaires, est sans danger pour la santé publique.

Signé : Dr Féréol, 8, rue des Pyramides,
Médecin de l'hôpital Beaujon.

Paris, 4 mars 1881.

Ont adhéré à la consultation ci-dessus :

Dr Moutard-Martin, médecin de l'Hôtel-Dieu, membre de l'Académie de médecine et du Conseil de surveillance de l'assistance publique.

Dr Davaine, membre de l'Académie de médecine.

Dr Ch. Richet, professeur agrégé à la Faculté de médecine.

Dans une autre consultation, MM. le docteur Cornil, professeur agrégé à la Faculté de médecine, médecin des hôpitaux, député de l'Allier, et M. le docteur Galippe, chef du laboratoire de la Faculté de médecine, ne sont pas moins affirmatifs sur l'innocuité de l'acide salicylique.

M. le docteur Bochefontaine, chef de laboratoire à la Faculté de médecine, en approuvant la consultation de ses confrères, ajoute :

— D'après les recherches expérimentales que j'ai eu l'occasion de faire, il ne me semble pas possible que l'acide salicylique employé à la dose de 25 à 30° centigrammes par litre de liquide, puisse produire aucun effet toxique.

Certaines industries retirent de l'emploi de l'acide salicylique des avantages considérables.

L'action antiseptique que l'on veut produire par cet emploi peut être obtenu avec des doses très-faibles. Ces deux raisons me font penser qu'une réglementation de l'usage de cette substance serait préférable à une interdiction absolue.

E. JUNGFLEISCH,
Professeur à l'École de pharmacie,
Membre de l'Académie de médecine.

Paris, 16 mars 1881.

Je partage complétement l'impression de M. Jungfleisch.

G. PLANCHON,
Professeur à l'École de pharmacie,
Membre de l'Académie de médecine.

Au triple point de vue de la thérapeutique, de l'hygiène prophylactique, des épidémies et de l'hygiène alimentaire, l'acide salicylique n'a que des avantages et n'offre aucun danger.

E. BOUCHUT,
Professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris,
Médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

24 mars 1881.

Devant cette importante protestation, il est du devoir du Comité consultatif d'hygiène ou de revenir sur la déclaration qui a fait adopter par le ministre la grave détermination qu'il a prise, ou de publier sans délais les motifs graves qui ont dicté sa conduite.

P. S. — Dans un article que vient de publier le docteur Decaisnes, dans *La France* du 23 mars dernier, après avoir cité et approuvé les plaintes très-fondées du *Journal de la Vigne*, que nous avons reproduites dans notre numéro dernier et que nous rappellons en tête de cet article, M. le docteur Decaisnes ajoute des documents précieux dont plusieurs se trouvent publiés dans notre *Moniteur scientifique*, années 1875 et 1876, à propos de l'innocuité de l'acide salicylique :

« C'est le professeur Germain Sée, qui dit que deux de ses élèves, s'étant soumis à l'usage journalier de 5 à 6 grammes d'acide salicylique, n'ont jamais pu constater la moindre modification ni de chaleur, ni du pouls. Les docteurs Geld (de Cracovie) et Riegel (de Cologne), qui ont expérimenté sur des individus sains, sont arrivés aux mêmes résultats.

Southby, afin de prouver l'innocuité absolue de l'acide salicylique sur l'économie, a absorbé pendant une semaine de la bière salicylée, de façon à prendre 25 à 50 centigrammes d'acide salicylique par jour, et n'a jamais éprouvé le moindre malaise à la suite de cette absorption.

Kolbe déclare, dans son rapport à l'Académie de médecine de Berlin, avoir fait pendant deux ans, sans inconvénient d'aucune sorte, un usage non interrompu de bière et de vin contenant respectivement 10 et 20 centigrammes par litre. De plus, pendant neuf mois, il a absorbé journellement un minimum de 1 gramme d'acide salicylique dissous dans de la bière, dans du vin ou dans de l'eau, et loin d'avoir constaté la moindre atteinte à sa santé, il s'est, au contraire, débarrassé d'une affection calculeuse des reins qui lui imposait une cure annuelle à Carlsbad.

Le professeur Blas, de l'Université de Louvain, disait dernièrement devant l'Académie de médecine de Belgique :

« Pour ce qui me concerne, la bière salicylée à 8 grammes par hectolitre (bière d'orge) est la seule dont je fasse usage pendant l'été ; je trouve que cette bière est meilleure et qu'elle se conserve mieux.

Vous le voyez donc, l'affirmation de M. le ministre du commerce et de l'agriculture n'a qu'une valeur purement personnelle. »

M. le docteur Decaisne termine ainsi son article plein de bon sens :

« Le lecteur sait que nous nous sommes toujours élevé, comme nous le faisons aujourd'hui encore, contre cette tendance de l'Administration à tout réglementer et à s'ingérer dans tous les actes non-seulement de la vie publique, mais aussi de la vie privée, la plupart du temps au nom de la science. La science ! la science ! c'est bientôt dit, et un décret n'est pas difficile à faire. Si cela continue, à coups de lois et de décrets improvisés par le caprice d'un ministre, et sans nul souci des intérêts les plus graves et les plus respectables, on finira par supprimer toute liberté, porter une atteinte irrémédiable à nos transactions commerciales et discréditer l'administration, la science et les savants.

Tout ce que vient de dire M. le docteur Decaisnes est très-vrai. Aussi, quand on songe qu'en 1881 on travaille à nous faire une loi sur la pharmacie, et quelle loi! et qu'un ministre a commandé, à grands frais, un nouveau *Codex*, un *Codex* en 1881! pour des pharmaciens diplômés qui n'en ont pas besoin; quand on songe qu'une razzia doit rayer un jour la vente de plus de 150 millions de spécialités pharmaceutiques, sous le prétexte idiot que ce sont des produits qui ont le tort d'être signés de leurs auteurs, qui sont médecins ou pharmaciens, et d'être divisés en petites bouteilles et munis d'un prospectus explicatif pour l'usage, et que cela fait tort aux médecins; quand on songe qu'en 1881, un malade ne pourra se procurer chez un pharmacien, un de ces produits, s'il n'est pas inscrit dans le fameux *Codex*, ou s'il n'a pas une ordonnance d'un Potain quelconque, ordonnance qui ne lui coûtera pas moins de vingt francs et que le célèbre Potain refusera peut-être, s'il veut garder le malade ; quand on songe à tout cela, on se demande si l'on rêve et si les hommes qui conseillent l'Administration ne sont pas devenus fous. Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

La Bourboule actuelle; par le docteur AD. NICOLAS, médecin consultant à la Bourboule. — 1 vol. in-18, de 216 pages.

L'auteur a divisé cette étude d'une des principales stations thermales de la France centrale en trois parties, relatives, la première, au *milieu thermal*, la seconde aux *eaux*, et la troisième à la *cure*. On sait que c'est à Thenard que l'on doit la révélation de la présence de l'arsenic dans ces eaux, ce qui expliqua leur grande valeur dans certaines affections.

Le livre de M. Nicolas est très-intéressant. C'est l'histoire complète de cette station célèbre, et les malades qui ont l'intention de faire une saison aux eaux feront bien, avant de faire un choix, de prendre connaissance de ce petit volume.

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Vient de paraître : **Traité de médecine légale**; par M. A.-S. TAYLOR, professeur de médecine légale et de chimie à Guy's hôpital, traduit sur la 10e édition anglaise, avec préface, par M. le docteur HENRI COUTAGNE, chef des travaux de médecine légale à la Faculté de médecine de Lyon, médecin expert près des tribunaux de Lyon. — 1 vol. grand in-8°, de 936-VIII pages. — Prix : 15 francs.

ADRIEN DELAHAYE ET ÉMILE LECROSNIER, ÉDITEURS. PARIS

Manuel d'hygiène publique et industrielle, ou résumé pratique des attributions des membres des Conseils d'hygiène; par M. EDMOND DUPUY, pharmacien de 1re classe, ancien interne des hôpitaux civils, etc., etc. — 1 vol. in-18, de 586 pages. — Prix : 7 fr. 50.

Des dyspepsies gastro-intestinales. — Clinique physiologique, par le professeur GERMAIN SÉE. — 1 volume in-8°, de 512 pages. — Prix : 10 francs; cartonné : 11 francs.

Rapport général sur les travaux du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine, depuis 1872 jusqu'à 1877 inclusivement; par M. F. BEZANÇON, chef du Bureau de la Préfecture de police, membre et secrétaire du Conseil. — 1 vol. in-4°, de 996 pages, avec 2 planches.

Ce volume, un des plus importants que le Conseil d'hygiène et de salubrité ait encore publiés, peut être considéré comme un traité industriel excellent à consulter. Nous ferons plusieurs extraits de ce volume, qui malheureusement n'est pas assez répandu et dont les fabricants de produits chimiques n'ont aucune idée.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

16639 PARIS. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

473e Livraison. MAI Année 1881

SOMMAIRE

—

DES POINTS DE CONTACT ENTRE L'ART ET LA SCIENCE

DANS LA POTERIE ET LA PORCELAINE

Par le Professeur A.-H. Church.

PREMIÈRE CONFÉRENCE. — (Lundi 22 Novembre 1880.)

Terre cuite, Briques, Basaltes, Faïence et Objets non vernis en général.

Actuellement plusieurs opinions ont cours au sujet de l'influence des connaissances scientifiques sur la valeur artistique des produits de manufacture. Selon les uns, la beauté achevée de quelques vases grecs de la *période de perfection* prouverait l'inutilité des notions rationnelles, intimes, complètes en chimie et en physique, relativement aux matériaux et procédés céramiques ; bien plus, elles aboutiraient, si je puis ainsi dire, à la maladie de l'art, elles tueraient la beauté vraiment digne de ce nom. A leurs yeux, ce savoir précis, exact, rigoureux, enchaîne l'imagination, étouffe la poésie de la main-d'œuvre.

A l'encontre de cette opinion se rangent les partisans dévots de la science. La science, disent-ils, doit être maîtresse. Rien ne satisfait que la précision mathématique. Non contents d'expliquer par toutes les ressources de l'analyse la beauté d'un chef-d'œuvre humain, ces rigides sectaires n'entendent point qu'on s'écarte de la règle établie. Par bonheur, il y a un troisième groupe, qui va, je crois, se développant, de personnes intéressées aux manufactures et embrassant d'un plus vaste coup d'œil les nécessités du jour. Elles savent saluer toute espèce de secours, sans s'inquiéter de l'origine. Elles invoquent la collaboration du chimiste pour analyser les anciennes substances et en chercher de nouvelles par la synthèse. Elles apprécient hautement cet héritage de notions et d'habileté traditionnelle qui, correctement administré, grâce au sentiment de la beauté et de l'harmonie, a pu maintes fois dans les siècles passés produire à lui seul des fruits merveilleux. Mais elles éviteront, elles ne toléreront pas la triste uniformité, le point complétement stationnaire où s'arrête une routine machinale, quelque parfaite qu'elle puisse être. Elles ralentissent, il est possible, l'originalité individuelle qui ne peut s'astreindre à former constamment le même vase, à l'instar du vrai peintre qui ne sait se réduire à peindre toujours des replis, même de sa meilleure peinture.

Mais un judicieux patron ou gérant sera continuellement à la piste d'un progrès nouveau dans l'art. Il aura à cœur de comprendre plutôt que d'imiter les œuvres des autres contrées et des autres époques. Il mettra à contribution chaque découverte dans le mécanisme, dans le broiement et le lavage des matières crues, dans les émaux et les vernis, dans les fourneaux et l'emploi du combustible ; mais la minutie de ces procédés n'exclura point, dans ses produits, les charmes de la délicatesse et de la variété. Il n'échappera point à son esprit qu'il y a une certaine harmonie entre les objets et leur décoration, comme entre la forme et la couleur. Il ne s'entêtera pas à affubler les plus belles porcelaines coquille d'œuf de dessins pittoresques et heurtés, ni à tisser sur un morceau pierreux d'argile de tendres réseaux couleur d'or.

Mais, après tout, n'est-il pas manifeste que, si un résultat complet doit être conquis avec le temps, il faut atteindre dans nos poteries le plus haut point à la fois de la théorie et de la pratique? Si l'on s'en était tenu à l'expérience si primitive de Wedgwood, on n'aurait pu réaliser les produits actuels de la céramique, et l'on n'aurait eu que faire de l'art doux et raffiné, néo-classique, de Flaxman.

Grâce à plus d'étendue dans les recherches, à plus de profondeur et de pénétration, à une variété et un nombre plus grand de modèles excellents, en raison d'une description

plus complète, d'une explication plus exacte, d'une analyse plus profonde, d'une impulsion plus féconde, d'un goût plus éclairé, l'esprit d'aujourd'hui, plus exigeant que l'esprit d'hier, aurait au moins accompli la tentative de réaliser dans une certaine mesure ce point de perfection achevée, où aspirent nos efforts trop souvent, hélas! impuissants. Nous possédons des ressources plus considérables et plus variées que Wedgwood, en fait de savoir, d'instruction et d'exécution; ce sera manquer à notre devoir envers nous-mêmes et envers notre pays, si nous ne savons pas bénéficier de ces avantages.

L'alliance qui doit régner entre les sciences et les arts enrôlés au service de la céramique, a formé longtemps l'objet de mes études. Il y a treize ans, dans un Mémoire adressé à l'École industrielle de Cirencester, je tenais le même langage, insistant avec énergie sur l'emploi convenable des grandes ressources offertes par la chimie à l'art de la poterie, et recommandant la modération dans l'usage des couleurs vives et des vernis voyants.

L'objet spécial de ces conférences demande quelques mots d'explication. Le titre général du cours indique son caractère, mais non les bornes dans lesquelles plusieurs motifs m'obligent d'enfermer mes développements sur le sujet signalé à notre attention. Ce que je me propose dans la conférence actuelle et dans les conférences ultérieures est simplement ceci : signaler les rapports qui existent, d'une part, entre les qualités chimiques et physiques de quelques espèces de faïence et de chine, de poterie et de porcelaine, quels que soient les noms à donner à ces produits, et, d'autre part, leurs qualités artistiques susceptibles de frapper l'œil exercé.

D'un côté, je n'entreprendrai pas de vous instruire dans l'art du potier, sur lequel je ne me sens guère édifié moi-même; de l'autre, je ne prétends pas montrer un savoir complet en abordant le point de vue chimique et physique de mon sujet.

De temps à autre, les circonstances m'ont amené à analyser ou à examiner au microscope les matières crues et les produits travaillés de certains objets céramiques; je me propose d'insister sur les relations ainsi démêlées entre la texture et la composition d'une part, et l'effet artistique de l'autre. Par là, il arrivera que plusieurs points importants ne seront pas même mentionnés, et que quelques détails minimes usurperont une grande place.

Ni l'état de mes connaissances, ni votre temps, ne se prêteraient à la discussion complète devant vous de ce vaste sujet; vous me pardonnerez, je l'espère, si je laisse des lacunes en traitant de rapports à la fois nombreux et obscurs. Et maintenant que je m'efforce de disposer dans l'ordre quelques-uns des traits principaux du sujet de ce soir, je me trouve gêné par la difficulté de coordonner les faits. Peut-être mon meilleur plan sera de présenter d'abord une sorte de tableau des points de contact sur lesquels je veux insister. Nous pouvons adopter le suivant :

La structure physique et composition chimique, virtuellement inséparables, affectent : 1° la forme; 2° la surface; 3° la couleur.

La forme est la condition première de tous les beaux objets. Si la beauté de la forme est réalisée, l'œil est satisfait et ne demande plus rien. Dans l'absence complète de décoration, à défaut de lustre dans la surface ou la couleur, aucun besoin n'est ressenti. Le plaisir causé par la beauté plastique pourrait être l'objet d'une critique utile, mais ce n'est pas là le point que je veux présentement examiner. Je désire appeler votre attention sur les deux questions de surface et de couleur, en tant que les objets ne sont pas vernis; nous ajouterons çà et là quelques observations sur les particularités présentées par la poterie qui, bien que vernie, doit son importance à la matière plutôt qu'au vernis. En prenant successivement quelques-uns des échantillons placés devant nous, vous serez à même, je crois, de vous éclairer, à l'inspection de tels produits, sur les qualités physiques et chimiques de leurs composés. Plasticité, insolubilité, contractilité, infusibilité, réaction chimique, telles sont les qualités que l'on peut déjà mentionner.

Voici un échantillon de faïence brune ordinaire, de manufacture japonaise. Ce sont trois coupes hémisphériques de différent volume; elles ont été fixées par la pression

l'une à l'autre au moment où on les a coulées. La manière dont leur forme a été modifiée par la compression mutuelle et le contact témoigne à la fois de la ténacité et de la plasticité de l'argile humide. Voici également un flacon japonais qui, au lieu d'une anse opposée à la lèvre, a deux dépressions pour le doigt et le pouce aux côtés opposés ; dépressions faites sur l'argile humide sans interrompre la continuité de la fabrication. En vérité, de telles cavités non symétriques approchent du grotesque. C'est ainsi que des ouvriers plus habiles utilisaient les propriétés de l'argile humide en ajoutant deux ou plusieurs dépressions, manifestes dans maints vases d'origine grecque et romaine.

Une feuille, modelée sur le cyprès du Japon, présente le caractère invariable d'une argile réfractaire dans le fourneau. Sur chaque détail minutieux et fouillé de cette feuille le vernis fondu est longtemps resté, et encore la vivacité de chaque trait de la forme est demeurée intacte. Il n'y a eu ni fusion, ni dissolution.

La compacité réalisable avec des objets non vernis est magnifiquement représentée par ces échantillons de Bœttcher, qui ont été polis au tour en partie ou totalement, dedans et extérieurement. Ils sont d'un riche brun rougeâtre et offrent un poli aussi brillant que les jaspes et basaltes de Wedgwood qu'ils précèdent de cinquante années et plus. Mais ce mode de donner du fini à une belle surface n'est pas à recommander. Cela ne révèle aucun artifice, ne représente aucun tissu, bien qu'on ait fait ressortir une propriété physique de ces objets, reconnaissable au microscope. A la haute température, feu rouge, où sont portés les produits de Bœttcher, les matières alcalines en présence ont formé un ciment siliceux, légèrement fusible, dans lequel l'argile de la pâte est fortement englobée ; la contexture se rapproche de celle d'une dure porcelaine et peut être considérée avec raison comme un beau grès. Cependant, en examinant les pièces qui subsistent en ce genre, souvent de grand volume et de forme complexe, on ne peut s'empêcher de regretter que tant de travail ait été dépensé après cette contexture assez peu intéressante ; ce travail manuel aurait été mis plus à profit dans le déploiement des beautés cachées de quelques pierres naturellement dures comme l'agate ou le jaspe.

Des objets rouges, analogues au *chine rouge* de Bœttcher à Dresde, ont été fabriqués autrefois sur une vaste échelle en Chine et, pendant le siècle présent, au Japon. Il y a ici une demi-douzaine d'échantillons faisant voir des procédés de décoration plus faciles et plus légitimes que celui qu'a inventé Bœttcher. Nous remarquons sur ces échantillons des ornements et devises travaillés sur l'objet non cuit. Les méthodes usitées sont au nombre de quatre, et nous pouvons distinguer les décorations faites : 1° par incision; 2° par incrustation; 3° par application ; 4° par impression.

Les avantages de ces méthodes sembleraient-ils insuffisants, on peut orner l'objet d'émaux colorés ; de magnifiques échantillons de provenance chinoise montrent des émaux bleus, verts et blancs qui, par le brillant de leur surface comme par leur couleur, contrastent d'une façon charmante avec la matte ou un fond demi-mort. L'objet du Japon appelé *mishima* nous montre l'incrustation d'une argile dans une autre, et rappelle, dans une certaine mesure, le caractère dominant de la faïence d'Oiron ou des vases Henri II. En Orient, comme en Europe, l'échelle des couleurs communiquées à la matière et à ses ornements comprenait, outre plusieurs nuances du rouge et du brun, le fauve chamois, le gris américain et le jaune.

Aucun objet fabriqué en Angleterre, sauf les produits de John Philip Elers (1693-1710) et ses imitateurs ou successeurs, n'a égalé complètement le *chinois sec rouge oriental*, selon le mot de Wedgwood appliqué à la fabrication d'Orient dont je parle. Les tentatives de Wedgwood dans ce sens ne valaient pas l'œuvre d'Elers, pour la finesse de la pâte ou pour le coloris,

Cette teinte rouge du grand nombre des objets décrits nous conduit à en étudier la cause. C'est le fer ici comme ailleurs dans les produits de l'art ou de la nature. Ce métal se trouve dans les argiles cuites ou non cuites au moins sous six combinaisons :

1° Sesquioxyde anhydre, produisant un rouge ou une teinte rose;

2° Sesquioxyde hydraté, jaune ou brun;

3° Pyrites, gris ou bleus ;

4° Glauconite, gris verdâtre ;

5° Silicate de fer, jaune, couleur buffle ou faon ;

6° Oxyde magnétique, vert indifférent.

Mais il ne s'agit pas simplement de savoir s'il se rencontre l'une ou l'autre de ces combinaisons, car souvent deux ou plusieurs dans le même corps déterminent sa couleur. D'après les quantités et les qualités des composés du fer, la couleur résultante varie, et d'autres influences tiennent aux nombreuses conditions ou substances suivantes :

a. Température plus ou moins haute, plus ou moins basse ;

b. Une atmosphère oxydante pendant la cuisson ;

c. Une atmosphère réductive, ou substance carbonée dans le corps ;

d. Présence de la chaux ou de la magnésie ;

e. Présence des alcalis ;

f. Présence des molécules ferrugineuses ;

g. Présence des sels solubles alcalins et terreux.

Grâce à l'examen des combinaisons sous lesquelles le fer existe dans l'argile et des changements dus aux conditions et substances désignées, il est facile d'expliquer et de produire à volonté une très grande variété d'effets de couleur dans la poterie non vernie ferrugineuse. Bien des exemples de ce fait peuvent être cités.

Telles sont les terres cuites buffle et rouge de Watcombe, et celles qui sont fabriquées à Copenhague par Ipsen et Ahrends ; la matière et les décorations de plusieurs vases grecs et romains ; les produits noirs autrefois si abondants en Bretagne, et une grande variété d'objets japonais parmi lesquels les argiles marbrées d'Imado et de Banko seraient remarquées. Mais il ne saurait y avoir un exemple plus marquant des combinaisons variées du fer dans les matières terreuses que dans les briques. Nous avons les minces briques romaines cuites totalement et complètement oxydées ; nous avons les briques plus épaisses d'aujourd'hui, variant entre brun et orange selon leur position dans le fourneau. Il y a les briques couleur prune du temps des Tudor, rouge-orange de la fin du XVII[e] siècle et du commencement du XVIII[e]. Les briques faiblement jaunes, blanchies par addition de craie, faites avec l'argile de Londres, montrent puissamment l'influence curieuse de la chaux sur l'oxyde de fer, qui perd sa rougeur et même se couvre d'une teinte verte, sombre et pâle.

La Hollande, il y a deux siècles ou plus, fabriquait de très bonnes briques où étaient gravés des ornements gracieux ; on peut encore en voir à Walsingham et à Ley.

Les délicieuses terres cuites de l'époque de Donatello, encore subsistantes à Florence, témoignent quelles formes de beauté peuvent être réalisées dans l'argile simple et vulgaire. Il est bon d'attirer l'attention ici sur les défectuosités particulières de la surface et du coloris dans quelques terres cuites. Si une portion a été plus comprimée que l'autre, ou si d'une part elle a séché d'abord, il y a grande chance que la partie ainsi pressée ou ainsi desséchée sera recouverte, en sortant du feu, d'une pellicule fermement adhérente de silicate indélébile, couleur pâle, formée par la combinaison de sels calcaires, de sels solubles (en présence dans l'eau humectant l'argile) avec la silice du corps. Vous obtenez de la sorte une faible pâleur là où elle n'est nullement nécessaire, par exemple sur les joues, tandis que la lumière apparaît sur les bords et dans les ombres ; le modèle est tourmenté.

Jusqu'ici j'ai parlé surtout des teintes des objets en faïence, dues au fer, et je n'ai nullement épuisé le sujet, car je n'ai pas même fait allusion à ces objets en agate du dix-huitième siècle, fabriqués à Stafforshire et à Apt. Mais je dois au moins mentionner les argiles colorées que M. G. Maw et la Compagnie de Tuilerie de Campbell emploient si heureusement dans leurs tuiles encaustiques. Ici nous avons les oxydes de cobalt, de

manganèse, de cuivre et de chrome teintant les argiles non vernies à travers leur substance, et cependant, dans bien des cas, n'altérant pas la pureté de la matière. Un des échantillons de M. G. Maw paraît devoir ses taches pailletées de puce à la combinaison partielle, avec la pâte, de petits fragments de pyrolusine.

Réservant pour un examen ultérieur les propriétés caractéristiques de plusieurs autres espèces de faïence, je peux terminer l'entretien présent par quelques mots au sujet de la contexture. Plusieurs ingrédients peuvent être (et quelques-uns l'ont été) introduits dans une pâte ou matière, pour fixer la contexture plutôt que la couleur. L'aspect satiné d'objets renfermant des minéraux amorphes, bien que développé par un vernis, est perceptible indépendamment de ce procédé. Les minéraux lamelleux et anguleux et les composés artificiels arrivent plus facilement à cette fin que ne le feraient des substances offrant plus de solidité. La difficulté qui consiste à associer l'argile avec des composés différents tient à l'inégalité d'expansion et de contraction résultant de la cuisson et du refroidissement et présentée par les différentes substances. Mais le Japonais, dans les échantillons que j'ai apportés ici pour éclairer le sujet, semble avoir triomphé de cette difficulté, au moins dans une proportion considérable.

Je ne saurais terminer cette leçon sans mentionner particulièrement la bienveillance avec laquelle on a répondu à mon appel en me prêtant ces échantillons. Par une singulière exception, demander c'était obtenir. MM. Mintous, de Stoke-sur-Trent, MM. G. Maw et Ce, de Broseley, la Société pour la tuilerie et la briqueterie, de Campbell, et MM. Londos et Cie, qui font sur une grande échelle l'importation des marchandises d'Orient sur le marché de Londres ont droit à ma vive gratitude, au sujet de plusieurs des échantillons sur lesquels j'ai appelé votre attention dans cette soirée.

DES POINTS DE CONTACT ENTRE L'ART ET LA SCIENCE

DANS LA POTERIE ET LA PORCELAINE

DEUXIÈME CONFÉRENCE. — (29 novembre 1880)

Vernis, émaux, lustres iridescents et métalliques, substances colorantes.

La forme, la texture et la couleur des objets non vernis, dont la substance augmente simplement de cohésion sous l'action de la chaleur, témoin les molles terres cuites, ou est plus ou moins vitrifiée, témoin le *chinois rouge opaque* de Bœttcher et d'Elers et les noirs basaltes de Wedgwood, ont été passées en revue, et cet examen des éléments décoratifs nous conduit naturellement aux divers moyens d'embellir la surface, fournis par les vernis et les émaux. Nous pénétrerons mieux cette partie de notre sujet, si nous classons les composants des objets céramiques considérés à la fois dans les vernis, les ajustements et le corps essentiel, à peu près de la manière suivante, si nous notons la propriété caractéristique que chaque élément séparé apporte, pour ainsi dire de par la loi, à la masse à laquelle il contribue :

1. — Réfractaire.	2. — Dur.	3. — Fusibles.
Alumine.	Silice.	Oxyde de plomb.
		Potasse.
		Soude.
		Acide borique.
		Chaux.
		Baryte.

4. — Colorants.	5. — Éclatants.	Opaques.
Fer.	Or.	Sulfate de baryum.
Cuivre.	Platine.	Cendre d'os.
Cobalt.	Argent.	Bioxyde d'étain.
Manganèse,	Bismuth.	
Chrome.		
Antimoine.		
Nickel.		
Uranium.		

Mais aucune distinction sensible ne peut être établie entre ces six classes, si nous comprenons dans notre point de vue toute combinaison possible de l'une avec l'autre, ou si, d'autre part, nous excluons absolument d'une composition céramique un ou plusieurs des principaux membres des trois premières catégories. La chaux, par exemple, aide ordinairement à la fusibilité d'un corps ou d'un vernis, en formant avec la silice un silicate qui fond sans difficulté. Mais rien, pas même l'alumine, n'est aussi réfractaire que la chaux pure dont sont faits les creusets pour l'emploi du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène et pour la fusion du platine. De même, le fer est inscrit à titre de colorant, mais il s'unit avec la silice et de faibles quantités de chaux ou d'oxydes alcalins pour former une sorte de demi-vernis. Ce vase japonais présente trois qualités de surface sur grès brun non verni : une surface où l'on a déposé un minerai de fer, contenant à peu près 90 pour 100 d'oxyde de fer; et une portion d'étendue voisine de l'ouverture, à laquelle de petits grains d'argile feldspathique ont été ajoutés après coup. L'éclat des trois surfaces a été augmenté progressivement, et l'examen au microscope des portions vernissées explique les belles couleurs et contextures qui ont été obtenues. Un des produits de fourneau cristallins ainsi formés dans le vernis est un silicate de fer complexe couleur cuivre qui est un composant très répandu des vernis ferrugineux. Quelques briques offrent des exemples de ces sortes de vernis, souvent produits irrégulièrement et accidentellement. La marchandise appelée samienne, avec son vernis rouge-cire à cacheter, et les vases grecs couleur noire, font voir quels effets de couleur sont réalisables par les belles compositions riches en fer.

En étudiant les rapports qui existent entre les glaces ou les émaux et leurs effets décoratifs, il sera bon de considérer ces trois qualités :

(*a*) Transparence, translucidité ou opacité;

(*b*) Couleur, soit en dessous, à l'intérieur ou superficiellement; sa distribution; sa qualité;

(*c*) Éclat; sa qualité et sa disposition.

Sous ces points de vue, il peut n'être pas sans utilité de vous présenter un sommaire tour à tour chimique, historique et artistique, des principaux vernis et préparations combinées qu'il nous faut considérer si nous voulons réellement comprendre les effets décoratifs obtenus par leur emploi.

Vernis de soude. — Bien que les vernis primitifs feldspathiques doivent leur vitrescibilité à la potasse et à la soude, cependant une date plus ancienne est assignée aux vernis alcalins tirés du *natron*, carbonate naturel de soude extrait des lacs à soude de l'Égypte, ou des sels doubles de potasse et de soude contenus dans les herbes marines brûlées, ou bien des sels de potasse fournis par la combustion des plantes terrestres. Les briques émaillées de Babylone et de l'Assyrie (700-600 environ avant J.-C.) contiennent un corps d'origine égyptienne, le silicate de soude comme base du vernis, avec du cuivre, du fer, de l'antimoine et même du plomb pour la coloration (ce dernier métal est destiné aussi à augmenter la fusibilité). Les vieux émaux de l'Inde, datant au moins du treizième siècle de notre ère, renferment un silicate de soude et de cuivre qui donne une belle couleur turquoise; il y a aussi un autre silicate de soude, teint par l'oxyde de cobalt. Les vernis soude, quand ils ne sont pas trop alcalins, ont l'avantage de résister à l'action de l'eau, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, qui, séparément ou conjointement, tendent

à désagréger ou tout au moins à ternir et à rendre raboteux les nombreux vernis contenant du plomb. C'est grâce à la soude seule que certaines couleurs, telles que la couleur urquoise, peuvent être obtenues.

Les *vernis de potasse* sont principalement ceux qui sont formés de feldspath et de grès chinois qui renferme à la fois du feldspath et du kaolin brut d'où l'on n'a éliminé aucunement tous les alcalins. Je dirai quelques mots de ces vernis quand je parlerai des porcelaines dures. Mais les vernis potasse, proprement dits, peuvent difficilement avoir été trouvés autrement que par la combustion des plantes terrestres avec ou sur le sable qui a d'abord fourni le vernis, le vernis typique.

Les *vernis de plomb* peuvent, en Angleterre, remonter au premier ou au second siècle. Plusieurs lampes romaines présentent un vernis vert où il y a beaucoup de plomb et coloré par le fer et le cuivre ; l'une, trouvée à Dorchester, est dans ma collection. Toutes les tuiles moyen âge dans lesquelles excellait l'Angleterre sont vernies avec plomb.

La litharge (PbO), le minium (Pb^3O^4), le blanc de blomb ($2PbCO^3$, PbH^2O^2), et le vernis plomb ont été tous et sont tous employés; à ces corps il faut ajouter la galène, le sulfure naturel de plomb. Un *frittage* préalable de la substance plombifère est avantageux; d'abord, on assure la combinaison de l'oxyde de plomb avec le grès chinois, le silex, ou les autres corps siliceux du mélange vernissant; puis on réduit le plomb, et en troisième lieu, on augmente la fusibilité et l'insolubilité du vernis. Le plomb assurément développe (ainsi que l'oxyde de zinc) la beauté de quelques couleurs d'émail, et il serait difficile de l'exclure de tous les vernis, bien que le borax et l'acide borique dont la fonction chimique est différente puissent le remplacer dans une certaine mesure et dans nombre de cas. Deux particularités remarquables relativement au vernis de plomb (le protoxyde de plomb fondu et les silicates fortement plombeux couleur jaune); les vernis ayant beaucoup de plomb donnent une teinte jaune aux argiles blanches, effet constaté sur bien des tuiles anciennes et autres échantillons de la vieille poterie anglaise : l'autre particularité des vernis plomb est l'iridescence, souvent magnifique, déterminée sur leur surface par leur commencement de déclin.

Les *vernis d'étain*, souvent appelés émaux *par excellence*, doivent leur éclat, au moins d'ordinaire, au plomb, le bioxyde de plomb se bornant à donner la blancheur et l'opacité. Les échantillons de Babylone et de l'Assyrie sont connus, mais l'usage de l'étain paraît n'avoir été que local à toutes les époques; faute de connaître les propriétés de ce métal ou plutôt de posséder les moyens commodes de s'en procurer, on aurait cessé son emploi. Les tuiles de la tombe de Mahomet (707 après J.-C.) ne contiennent ni plomb ni étain. Mais les vernis d'étain ont été introduits en Espagne par les Maures au XIII[e] siècle; on les rencontre en Italie vers 1400. Il y a grand risque que les vernis recouverts de peinture deviennent froids et durs ; un vernis transparent appliqué après coup a été employé pour remédier à ce défaut; mais ils sont propres aux œuvres de précision et de grande peinture. Il faut compter avec la déplorable facilité qu'ont les vernis d'étain à se détacher des corps poreux auxquels on a coutume de les appliquer. Cet émail d'étain souvent contient trop d'oxyde d'étain, parfois deux fois autant dans les nouveaux spécimens que dans les anciens. On constate une différence dans la couche de couleur quand elle est riche en étain ; dans le cas contraire, les couleurs pénètrent dans le corps pendant la cuisson, et l'effet est moindre. Pour les ouvrages en bas et haut relief les vernis d'étain sembleraient peu faits, et cependant il n'en a pas été ainsi pour les ouvrages de ce genre exécutés par Luca de Roblia, sculpteur florentin. A Florence' on ne tient guère au brillant et à l'opacité dans ces ouvrages, à la dernière retouche, au fini de l'expression artiste. Toutefois ces terres cuites, quand elles ne sont pas recouvertes de l'épaisse *faïence majolique*, si elles sont plus critiquées, sont merveilleusement plus belles.

Des *enduits gras* sont intimement unis aux vernis, à la fois dans la composition chimique et dans l'ensemble décoratif, mais leur aspect, moindre il est vrai, est un peu plus délicat et reposé. Fait souvent constaté : les objets de poterie acquièrent un faible ou partiel éclat, grâce à la volatilisation des alcalis ou du plomb, provenant d'autres matières pétries avec le vernis et chauffées dans le même fourneau. Parfois le même phénomène a lieu,

quand la pâte, pendant la cuisson, rejette à sa surface quelques-uns de ses éléments les plus minimes ou les plus fusibles. Les enduits gras sont employés aujourd'hui sur une vaste échelle; ils sont d'un secours utile en fournissant une sorte de demi-vernis. Le plomb rouge, le grès chinois, le sel, la potasse, la cendre d'os, le nitre, la litharge, le silex sont les principaux composants des vernis et sont appliqués comme une sorte d'enduit dans les maquettes où les pièces sont fixées. Les vernis ressemblent à des *flux*; les substances additionnelles employées en eux sont la chaux, l'alun, le lait de chaux et le sel ammoniac.

Je passe des vernis aux substances colorantes. On a lieu de classer les préparations employées dans la décoration céramique selon le procédé d'application et non selon la composition chimique; toutefois ce procédé doit être conforme à la matière à teindre et à la température de la cuisson. Des couleurs, les unes sont encaustiques et sont dans le corps, les autres sont sur le corps et sous le vernis; on peut aussi placer les couleurs dans le vernis ou sous le vernis. Cette classification n'est pas du tout complète, car il y a les couleurs disposées sur la glaçure ou sur l'émail. Il y a une grande variété de coloris attachée à la manière de placer les substances colorantes, et d'autre part on obtient, pour ainsi dire, un foule de résultats en variant la quantité et la nature des éléments associés, des pigments céramiques, fusibles ou réfractaires.

Les *couleurs encaustiques* ont été employées par Wedgwood dans ces peintures classiques sur basalte ou argile de couleur; elles se composent de glaçures en argile opaque, additionnées d'oxydes diversement colorés comme les oxydes de cobalt, de chrome et de fer. On s'en sert dans la décoration *pâte sur pâte*, notamment dans le pavage en tuiles et la parqueterie en mosaïque. On peut les appliquer aux corps opaques ou translucides, chauffés à basse ou haute température.

Les couleurs d'émail font voir un autre moyen d'utiliser le pouvoir colorant de certains oxydes métalliques; en eux il y a du silicate de cobalt, du silicate de fer, etc., ou du borate. L'argile chinoise est mélangée avec quelques-uns de ces corps et avec du feldspath; quelques-uns sont à peu près des silicates purs. Les oxydes purs comme ceux de cobalt sont ici hors du sujet; ces préparations sont surtout usitées dans la peinture sous vernis quand il s'agit de substances exigeant au chauffage une haute température.

Quelques rapports intéressants entre la chimie et l'art interviennent dans l'étude des nombreux métaux auxquels sont dues les couleurs de la poterie et de la porcelaine.

Le *fer* présente un beau rouge quand il est tout à fait oxydé; dans cette condition, sa beauté ne peut être déparée ni par l'alcali, ni par la chaux, ni par les barytes, ni par la magnésie, ni par les hautes températures. Nombre d'objets de Kaga, du Japon et le rouge sous vernis de quelques porcelaines de Chine mettent ce point en évidence. Le silicate et le borate de protoxyde de fer sont alors verts; les oxydes mêlés sont bruns ou même noirs, mais il y a bien des modifications dépendant de la forme sous laquelle le fer est introduit, de la température, du combustible. Dans la première conférence on a mentionné l'influence des bases alcalines sur les nuances du fer. La craie rouge de Stunstanton, dans le Norfolk, en est un exemple frappant; j'ai signalé ce fait il y a plusieurs années. Cette craie, fortement chauffée, affecte une couleur vert olive, expliquée par la formation du composé : Fe^2O^3,CaO.

Le *cobalt*, d'où proviennent nos bleus en majorité, est d'un tempérament difficile, au point de vue de la nuance, de l'épaisseur de la couche, du coup de pinceau ou application. Les jeux hardis de lumière formés par le bleu des plus brillants échantillons du vieux chinois bleu et blanc ravissent par leur perfection; aussi on rencontre beaucoup de ce dernier dans la faïence de Perse, de Damas ou de Rhodes. Quand le cobalt contient du nickel, du manganèse, du fer, impuretés fréquentes, il perd beaucoup de son prix; du moins, sa nuance s'altère, tire sur le vert, l'indigo, le pourpre; elle a perdu son cachet de beauté.

Le *cuivre* est d'un riche vert sous forme de silicate, mais qu'on le réduise à l'état de suboxyde, il est susceptible de fournir un rouge caractéristique. On obtiendra de curieux

effets en versant légèrement un réactif sur l'émail vert turquoise de quelques préparations cuivrées.

Le *manganèse* peut donner une couleur puce violette ou prune. Probablement il n'existe pas dans les pigments céramiques, sous forme de MnO^2 ou de sel de MnO. Sa beauté est fréquemment ternie par des impuretés ferrugineuses, quelquefois par la baryte ou le cuivre. Avec le chrome et le cobalt il fournit une couleur noire.

Le chrome, on le sait, affecte deux sortes d'oxydation; l'une est couleur vert bleuâtre, l'autre, jaune; si la base est très-riche, il tire particulièrement vers cette dernière nuance. Mais le chrome fournit, en présence de l'étain (de l'oxyde stannique) une couleur rose, généralement appelée *couleur œillct;* on en fait un grand usage dans la décoration céramique. Cette couleur contient une très-faible quantité de chrome.

On peut utiliser pour la coloration presque chacun des métaux appartenant à la classe des métaux *lourds*. Les métaux alcalins, terreux ou alcalins-terreux sont dénués de cette propriété.

Après les couleurs viennent les lustres. Ils ne dépendent pas absolument de la condition présentement métallique de certains éléments à la surface. Ni les métaux, à l'état libre, c'est-à-dire dans leur condition proprement métallique, ne présentent invariablement un aspect éclatant. Le métal que l'on emploie pour lustrer est le bismuth dont Brianchon a le brevet et qui est imité à Worcester et à Belleck; il donne une magnifique iridescence trop prodiguée, appliquée partout; sans cela elle serait plus appréciée. Le cuivre et l'argent servent de lustre aux objets d'Italie, qui sont décorés à Gubbio, à Pesaro et à Deruta, et aussi à quelques objets produits en Perse et en Espagne. Dans la dernière moitié du XVIIIe siècle, à Brislington, près de Bristol, et à Staffordshire, de la main de Wedgwood, ont été faits des lustres jolis de ton, mais malheureux dans le tempérament décoratif et dans l'association avec d'autres couleurs. Wedgwood employait l'or, non-seulement pour la dorure ordinaire de ses objets, mais aussi pour les teindre et lustrer leur surface. Le platine était employé par plusieurs potiers du XVIIIe siècle, à Staffordshire. MM. Lockett et Cie, de Longton, en 1862, fabriquèrent plusieurs pièces lustrées. Carocci, de Gubbio, prépare maintenant un magnifique lustre rubis; il y a quelques années, M. William de Morgan, de Great-Cheyle-Row, a produit des lustres de grande beauté, couleur à la fois rubis et mère-de-perle. Les dessins tracés sur ses pièces de poterie sont frais et exquis; aussi ne peut-on que se réjouir de cette alliance remarquable du dessin et du coloris. Plus récemment, M. George Maw, de Benthall-Hall, a consacré son attention à la fabrication des lustres. Son lustre rubis possède fréquemment (en réalité, presque toujours) cette qualité de transparence qui recommandait le rubis Gubbio et que manquent presque toujours les lustres modernes.

En provoquant votre attention sur les échantillons étalés sur la table, dont les uns sont anciens et plusieurs récents, dont les uns sont européens, les autres d'origine orientale, il peut être utile de vous montrer, non-seulement le profit à tirer de ces modèles individuels, mais aussi la différence générale de caractère ou de sentiment qui règne entre l'œuvre moderne et surtout européenne, d'une part, et l'œuvre ancienne surtout orientale, de l'autre. Comme cette différence générale consiste presque entièrement dans le vernis et ses éléments chromatiques combinés, c'est bien en ce moment le cas d'entrer dans une telle considération. L'œuvre moderne est prosaïque, pénible, peu touchante. Si elle est savante, elle ne l'est pas assez. Si la décoration ne visait qu'à se conformer à la tradition pure, l'ensemble décoratif serait plus satisfaisant. Mais la poursuite évidente d'effets et de qualités imparfaitement réalisés afflige le sens artistique des personnes familiarisées avec les productions des autres temps et des autres pays. Examinez un travail moderne de vernis anglais turquoise, un défaut notable saute immédiatement aux yeux.

La couleur ressort fortement (ce que les Français appellent *voyant* et *criard*) et est en même temps pâteuse. Vous pouvez le constater dans cet objet. Essaie-t-on de faire un vernis marbré, mouvementé ou varié, on réalise, il est vrai, les marbrures ou d'autres particularités du chinois original et distingué, mais on manque la facilité, on ne se

soucie point de la grâce, l'art ne cache point l'artifice. Bien entendu, tous les travaux modernes et anglais ne tombent pas sous ces reproches. Par exemple, les tuiles persanes de M. W. de Morgan sont dignes d'un extrême éloge. Sur la substance rouge au-dessous est placée une bande ou lavis blanc qui, éclairant la couleur turquoise presque transparente, ne ressort pas ni ne rompt l'harmonie du tout. Ici, de même, le dessin de l'ornementation, le ton des nuances, le degré d'éclat et l'ensemble des couleurs qui se fondent entre elles, tout cela est simple et parfait. Il n'est pas difficile de découvrir les mêmes qualités dans les ouvrages d'autres fabriques. Voici un spécimen de faïence moderne hongroise. Vous voyez sur le fond tendrement marbré de couleur gorge de pigeon et cramoisi s'étendre un gracieux réseau de feuillage d'or. Ces magnifiques peintures sur tuile, de MM. Simpson, de la rue Saint-Martin, échantillons de l'art de peindre à la fois sur vernis et sous vernis, montrent l'alliance de la haute faculté artistique et de la connaissance sincère de la nature des substances et des usages auquels sont destinés les objets.

Il me faut dire maintenant quelques mots sur les échantillons de vernis et de couleurs qui sont sur la table. Les vernis ferrugineux se présentent dans ces flacons japonais et dans cet objet du dernier siècle, provenant des ruines du monastère de Blackfriar à Bristol. Cette cruche anglaise moyen âge présente un vernis vert, dû au silicate de plomb, de cuivre et de fer. Cette grande tasse marbrée chinoise et ce plat octogonal ancien de Staffordshire écaille-de-tortue doivent leurs couleurs au manganèse, au cuivre, à l'antimoine et au fer, le vernis étant de part et d'autre riche en plomb. Une tasse à lait, d'environ 1750, fait voir comment un vernis de plomb met en relief les couleurs de deux argiles, l'une blanche, l'autre couleur de buffle, avec lesquelles ce bol a été fabriqué. Cette vieille saucière en agate, de Staffordshire, montre l'effet adoucissant, en tant que dissolvant, d'un vernis de plomb sur les morceaux irréguliers et les cordons d'argiles en partie colorées, teintes par le cobalt et le fer et avec lesquelles a été faite la saucière.

Un plat japonais, par Kenzan, d'environ 1730, montre les effets d'un vernis vitreux sur une argile rude, et aussi présente un bon échantillon de vernis au dessus d'un blanc lavis. Un autre morceau du genre Japon, tout à fait moderne, est d'argile buffle sur blanc; la simple décoration consiste dans un délicat coup de pinceau donné à l'argile blanche; le vernis met en évidence la couleur de la substance et du dessin, et ne se trahit pas par un éclat trop vif. Voici un bol de vieux kaga, où les tons bruns de la matière effacent le brillant de toutes les couleurs de l'émail, sauf le bleu opaque dont l'objet est décoré. Voici encore un bol à thé, sans plomb mais d'un éclat parfait. En regardant ce vernis, nous voyons que ses tons sont magnifiquement variés depuis la base jusqu'à la lèvre, et qu'il n'y a aucune monotonie, comme celle de vernis sans texture dans n'importe quel point de sa substance. Un bol blanc d'argile poreuse, avec une cinquefeuille en manganèse pourpre et des trait obscurs et ondulés de cobalt bleu, manganèse et cobalt sous le vernis, montre la pénétration de ces couleurs dans la matière et fait voir comment le vernis a adouci et unifié le tout avec harmonie. Souvent, dans ces objets du Japon, nous pouvons remarquer l'agrément du coloris et de la texture, obtenu par de simples procédés comme celui de recouvrir d'un vernis sous couleur une partie du vase, de laver une autre partie non vernissée, d'enduire une troisième partie d'un émail blanc ou glaçure, et de teindre une quatrième partie avec une couleur céramique. Ce procédé a été adopté pour ce vase-ci, en forme de feuille, et se prête merveilleusement à la représentation cherchée de la texture, de la substance et de la teinte qui appartient aux veines, ondulations et rebords. Pour les autres vernis sur objets du Japon, il y a ici une demi-douzaine d'échantillons marquants, et chacun d'eux peut instruire, éclairer les potiers de l'Occident.

Ces échantillons de la Perse et de Rhodes et leurs imitations sont plus instructifs; cela fait voir par-dessus tout combien il est frivole de chercher la reproduction d'un effet par des procédés et des matières présentant des caractères chimiques et physiques essentiellement différents. Cet essai moderne de faïence perse réalise-t-il une seule des beautés de l'original? N'est-ce pas une ridicule caricature? Voyez l'imitation minutieusement

peinte du mouvement ou de l'expansion aux bords du coloris. Remarquez le corps opaque, sans intérêt. L'œil ne pénètre pas l'argile et ne se repose pas sur le vernis.

Les émaux d'étain d'Italie ont leurs meilleurs représentants dans ces échantillons comme ce vase à drogues de Caffagiuolo, et ont leurs plus faibles dans ce plat d'origine italienne d'environ 1710. Les tuiles de Bristol, de Liverpool et de Hollande du XVIII[e] siècle peuvent également nous fournir des leçons utiles, particulièrement si nous les comparons avec ces ouvrages de Deck et de Pinart, à Paris, dans lesquels l'émail d'étain et la peinture sur émail sont chauffés en même temps.

TROISIÈME CONFÉRENCE (6 DÉCEMBRE 1880)

Poterie de grès et autres objets vernis par le sel.

Parfois la terre cuite tend à devenir grès. Une plus haute température du fourneau et une plus grande proportion de matière vitrifiable dans le corps sont des conditions nécessaires. Si le fer et les substances susceptibles de produire l'opacité et la couleur sont éliminés, la poterie de grès peut obtenir une plus sensible modification et passer à l'état de porcelaine dure. Mais ces transitions sont mêlées à une foule de conditions intermédiaires, et il est impossible de définir rigoureusement ce qu'est la faïence, ce qu'est le grès et ce qu'est la porcelaine. Dans les deux dernières substances, il doit cependant y avoir un ciment vitrifié provenant des éléments du corps à une haute température. Mais la nature de l'objet fabriqué dépend de tant d'influences qu'il n'est guère possible de prévoir le résultat quand on chauffe une matière ou un mélange. Les argiles, base de toutes les substances céramiques, présentent entre elles d'énormes différences sous plusieurs rapports. Les silicates d'alumine, dont elles sont principalement composées, ne sont pas toujours identiques; les unes renferment beaucoup d'opale, les autres possèdent peu de kaolin et conséquemment une forte proportion d'alcalis; la quantité du fer constitue aussi une différence. L'analyse suivante des diverses argiles typiques fait voir l'importance de composition, sans être rigoureusement complète :

POUR 100 DE :	STOURBRIDGE	WATCOMBE	TEIGNMOUTH	POOLE	CORNOUAILLES
Silice	65	58	53	50	46
Alumine	23	21	30	33	41
Alcalis, chaux, Magnésie	1/2	7	3	4	4
Oxyde de fer	2	8	2 1/2	2 1/2	Vestiges.
Eau	8 1/2	6	11 1/2	10 1/2	9

Il est particulièrement bon de marquer, autant que possible, le rapport de la composition au retrait subi par les argiles au feu. Cette réduction est ordinairement de 1 pour 100 sur le volume primitif. La silice, dans la plupart de ses composés, est contraire au retrait, c'est un fait depuis longtemps reconnu. Les études sérieuses de M. George Maw, relatives aux argiles naturelles de la Grande-Bretagne, ont précisé notre connaissance de l'effet de la chaleur sur ces matières crues de la poterie, à la fois dans leur état natif et quand le lavage les a débarrassées des substances grossières.

Lorsqu'on cherche à déterminer la relation qui règne entre les éléments des corps en grès et leur aspect extérieur, on se heurte à des difficultés souvent insurmontables, à cause de l'insuffisance des souvenirs spécialement à propos des *grès cérames* d'origine étrangère.

C'est nécessairement et uniquement dans ces dernières années que l'on a entrepris l'analyse chimique, consciencieuse, des matières et produits céramiques de la Grande-Bretagne, et nos déterminations sont encore trop incomplètes. Naturellement, les fabri-

cants d'aujourd'hui, comme ceux des deux cents dernières années, ne sont pas empressés de divulguer les recettes, même vulgaires en apparence, que l'expérience a révélées comme donnant les meilleurs résultats. Les Mémoires manuscrits de Wedgwood et les Notes publiées de Enoch Wood, de Siméon Schaw et autres ont cependant légué quelques renseignements uu sujet des matières employées par nos potiers de grès blanc dans le comté de Stafford, au XVIII[e] siècle. Nous possédons heureusement toute une série de leurs produits céramiques ; ceux-ci peuvent servir à la critique, à l'analyse des matières et des méthodes. Ce qui est manifeste, c'est qu'il y a un progrès marqué dans les matières comme dans les procédés de la fabrication du grès au XVII[e] siècle et au commencement du XVIII[e]. Ce progrès n'était pas cantonné dans le comté de Stafford et était peut-être plus sensible dans d'autres centres de manufacture. Shaw, classant les poteries, établit que la substance des *objets céramiques couchés* se composa successivement :

1° De terre de brique et de sable fin ;

2° De marne et de sable fin ;

3° D'argile grise de formation houillère et de sable fin ;

4° D'argile brune et de flint-terre.

Ce dernier progrès, le plus important, serait dû à Astbury, en 1720 ; le fils de cet Astbury inaugura, en 1725, sur un grès couleur café au lait un vernis d'argile et de flint. Les flints de terrain furent employés au lieu du sable, depuis 20 jusqu'à 25 pour 100.

Le flint, comme le sable, augmente la dureté et diminue la fusibilité de la pâte ou de la matière en affaiblissant la proportion des alcalis en présence. Plus tard, Josiah Wedgwood apporte de plus grandes modifications et épure la poterie de grès. Sa substance de jaspe contenait plus de moitié de son poids des barytes ou du spath pesant (sulfate de barium), tandis que la proportion de l'argile au silex de terre restait la même qu'auparavant. A tant pour 100, une des premières recettes de Wedgwood se traduit ainsi :

	Pour 100.
Barytes	57.1
Argile	28.6
Flint	9.5
Carbonate de baryum	4.8

D'autres formules, employées plus tard relativement à cette substance où entre la baryte, sont :

Barytes	45.45
Kaolin	18.10
Argile bleue	26.15
Flint	11.12
Gypse	0.2
Grès de Cornouailles	0.16

Dans cette substance de jaspe, la baryte exerce plus d'une action. Elle constitue un des éléments réfractaires du corps et, en outre, elle forme un nombre infini de petits réflecteurs intérieurs faisant valoir les couleurs qui peuvent avoir été introduites dans la matière vitreuse de l'objet. Parfois, à la baryte doit être attribuée la blancheur crayeuse et opaque que l'on remarque dans les pièces de jaspe.

Lorsqu'on introduit des éléments feldspathiques dans la poterie de grès, cette dernière est modifiée et acquiert une plus grande fusibilité et translucidité. On emploie, dans ce dessein, le feldspath et le grès de Chine ; il n'est pas rare de voir le grès de Chine entrer dans la proportion de 40 pour 100. Le retrait considérable subi au feu par de tels grès et demi-porcelaines constitue un grave déchet pour leur usage commun.

Jusqu'ici nous avons considéré la matière ou pâte de grès. Avant de passer à l'étude du remarquable procédé de les vernir, procédé non approprié ni applicable aux autres

substances, il est bon de citer la définition du grès faite par Jacquemart (*Histoire de la céramique*, pages 7 et 386): «*Les grès*, dit-il, ont une pâte dense, très-dure, sonore, faite d'argile plastique qu'on a *dégraissée* au moyen du sable, de la silice ou de matières broyées.» Il ajoute que les grès sont d'ordinaire vernis avec du sel, parfois du feldspaht, des écailles de forge ou de la pierre ponce, parfois avec un mélange de silice, de feldspath, de baryte et d'un peu de plomb. La cuisson particulière qu'exigent de telles substances dure de quatre à huit jours.

Je vais parler du vernis qui forme un caractère si tranchant dans la majorité des grès. Ce vernis est particulier dans sa composition, dans son mode d'application, dans son procédé de formation et dans son aspect. Dans sa composition, il n'entre guère que de la soude et de la silice; on l'applique au moyen de la vapeur quand la matière à vernir se trouve à une haute température; il est formé, en partie, par la silice de l'objet et, en partie, par la vapeur avec laquelle il vient en contact; il offre un aspect qui le différencie des autres vernis, non tant dans l'éclat que dans la texture, ou plutôt dans sa distribution à la surface où il a été employé. Sa texture rappelle le cuir fin ou la peau d'orange, mais son *grain* varie beaucoup. Les échantillons les plus caractéristiques ne sont pas généralement les plus beaux, et il y a tendance à l'excès ou au défaut, à l'inégalité de vernis, quand il est produit au moyen du sel; celui-ci cause de grandes variations à la surface du même échantillon. La perfection de ce vernis est parfois appliquée à des objets de matière commune et de travail ordinaire, même aux tuyaux, aux filtres, aux appareils de chimie. Dans le grès blanc du comté de Staffordshire du dernier siècle, on voit fréquemment un excellent enduit protecteur uni à cet élégant demi-éclat qui, sans éblouissement ni grossière irrégularité, fait ressortir la forme et la décoration de l'objet. La nature exacte du meilleur type de ce vernis de sel défie une description verbale; on peut, du moins, affirmer que ses parties individuelles, quand elles peuvent ressortir et contrarier l'aspect complètement uni, ne doivent pas être assez distinctes l'une de l'autre pour qu'il soit possible de les compter.

Les réactions chimiques relatives au vernissage par le sel peuvent immédiatement appeler notre attention. Il conviendra de parler d'abord de la partie essentielle ou primaire du phénomène. Elle s'accomplirait en deux moments :

$$(a)\ \mathrm{NaCl} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{HCl} + \mathrm{NaHO};$$
$$(b)\ 2\,\mathrm{NaHO} + n\,\mathrm{SiO^2} = \mathrm{NaO^2}\,n\,\mathrm{SiO^2} + \mathrm{H^2O}.$$

Dans *a*, nous avons la vapeur de sel commun s'élevant dans le fourneau pendant le dernier moment du chauffage; elle rencontre la vapeur d'eau provenant de l'hydrogène du combustible et entrant normalement dans la composition de l'air ordinaire, 1 pour $^1/_2$ en volume. Les deux vapeurs réagissent; il se forme de l'acide chlorhydrique et de la soude caustique; le premier de ces corps disparaît presque totalement, le dernier agit sur certains éléments siliceux de la substance chauffée et forme ainsi un silicate de soude et de l'eau. On se demande quel est le silicate ainsi formé et d'où vient, dans la pâte, la silice qu'elle renferme. Quelques expériences conduisent à la formule $\mathrm{Na^2Si^7O^{15}}$ pour le vernis et semblent indiquer que ce n'est pas avec tous les silicates alumineux de l'argile, mais avec quelques-uns, une partie de la silice libre et quelques silicates alcalins en présence que la soude des vapeurs se combine.

Une réaction subalterne ou secondaire a lieu entre l'acide chlorhydrique, produit dans la réaction *a* ci-dessus et un oxyde de fer en présence dans la matière d'argile; nous pouvons la formuler par l'expression suivante :

$$(c)\ 6\,\mathrm{HCl} + \mathrm{Fe^2O^3} = \mathrm{Fe^2Cl^6} + 3\,\mathrm{H^2O};$$

ou nous pouvons admettre que les vapeurs de sel ordinaire agissent directement sur l'oxyde de fer ainsi :

$$(d)\ 6\,\mathrm{NaCl} + \mathrm{Fe^2O^3} + 3\,\mathrm{H^2O} = \mathrm{Fe^2Cl^6} + 6\,\mathrm{NaHO}.$$

Si la réaction *d* a lieu, il y aura plus de soude pour former du vernis en plus sur la surface ferrugineuse, tandis que dans les deux réactions *c* et *d* le chlorite de fer, qui est volatil, sera formé avec de la vapeur d'eau, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de fer, ce dernier se combinant alors avec le silicate de sodium du vernis pour former un double silicate de fer et de sodium. Dès lors, dans le vernissage par le sel, le fer de la pâte se porte en partie à la surface et ajoute au vernis qui se teint par là d'une nuance brune. Les argiles impures et celles qui sont riches en chaux, silice et alcalis, sont plus profondément vernies qu'un pur kaolin ou une argile de Chine.

Les matières susceptibles de colorer l'objet, agissent de la même manière. Même un lavis d'argile de Chine sur un argile ordinaire atténuera l'excès de brillant ordinairement produit sur cette dernière. Le plomb rouge, étant mélangé avec le sel jeté dans le four, se change d'abord par l'effet de la chaleur en protoxyde, puis il se forme probablement du chlorite de plomb, conformément à l'équation *e*, ensuite il se décompose en oxyde de plomb, conformément à *f*, et se fixe sur l'objet sous forme de silicate de plomb, conformément à *g* :

$$(e)\ 2\,NaCl + PbO = PbCl^2 + Na^2O.$$

$$(f)\ PbCl^2 + H^2O = PbO + 2\,HCl.$$

$$(g)\ PbO + 4\,SiO^2 = PbSi^4O^9.$$

Avant d'entrer dans l'étude des échantillons placés devant nous, je juge à propos de tracer un sommaire historique relativement au vernissage par le sel dans ce pays. Le sujet est obscur. Un manuscrit de Josiah Wedgwood, portant la date du 15 janvier 1765, nous fait connaître des détails dus à Steel, un potier, alors âgé de quatre-vingt-quatre ans, qui avait connu les frères Elers, Hollandais, à la manufacture de Bradwell. Steel était un de ceux qui étaient parvenus à voir ce qu'était la pâte quand les fumées épaisses s'élevaient du fourneau où était du vernis-sel, quand on avait ajouté du sel ordinaire; selon lui, les Elers avaient les premiers employé le vernissage par le sel. Wedgwood partageait cet avis ; bien plus, il leur attribuait l'introduction du tour, des engins tournants et des moules d'albâtre. Cette vieille légende, remontant environ à 1680, d'après laquelle le bouillonnement de la saumure dans un pot de terre aurait donné lieu au vernissage par le sel, a besoin de confirmation. Selon toutes les probabilités, ce sont les frères Elers qui, les premiers, ont pratiqué le vernissage par le sel dans le comté de Stafford, entre 1688 et 1693 ; mais nous devons admettre la possibilité que ce procédé ait été employé autre part en Angleterre à une date plus reculée. Déjà, en 1671, deux Anglais furent brevetés pour faire de la poterie de grès. L'un d'eux, qui obtint son brevet à la date du 23 avril 1671, était J. Ariens Van Stamme ; l'autre, à la date du 13 avril de la même année, était J. Dwight, d'Oxford. C'était pour le *mystère de porcelaine ou de Chine* et du *grès, communément appelé marchandise de Cologne*.

Heureusement, nous possédons un nombre considérable d'échantillons de la poterie de grès de Dwight; ils sont authentiques et, pour ainsi dire, datés. Quelques-uns sont plus anciens que quelques pièces de la manufacture des Elers et cependant offrent tous les caractères du vernis-sel. Les spécimens du Muséum de South-Kensington, provenant tous de la collection de M. C.-W. Reynolds, peuvent être cités comme des preuves particulières de ma thèse. L'examen que j'ai fait d'un buste de M^me^ Pepys et d'une jolie statue de Saturne (deux objets, hélas! perdus dans le fatal incendie de juin 1873, au palais d'Alexandra, où ont péri tant de richesses céramiques), m'a conduit au même résultat. Les échantillons trouvés sur l'emplacement des travaux de Fulham par leur propriétaire actuel, M. C.-J. Bailey, confirment encore davantage mon opinion.

Jusqu'ici j'ai appelé votre attention tour à tour sur les matières de poterie de grès, sur le vernis dont on les recouvre ordinairement et sur l'introduction de ce procédé particulier du vernissage dans notre pays. Je puis maintenant placer à propos quelques mots pour la distinction des vases en grès vernis par le sel, auxquels des esprits faisant autorité assignent une origine anglaise. Voici la classification qu'on peut adopter :

Premier Groupe. — Cruches brun marbré, souvent montées en argent, portant le cachet anglais de la période d'Élisabeth, de 1558 à 1603. Des *gaspilleurs* de ces objets ont existé à Londres ; d'autre part, on ne rencontre ces pièces qu'en Angleterre. Par conséquent, elles ont été toutes ou en partie fabriquées probablement dans ce pays. S'il en est ainsi, le vernissage par le sel doit remonter à plus d'un siècle.

Deuxième Groupe. — Les cruches à col étroit vernies, en brun avec une tête barbue et grotesque sur le front, connues sous le nom de *Bellarmines*. Elles sont certainement de la fabrication de Dwight, de Fulham, mais on ne saurait prétendre que quelques-unes aient été faites en Angleterre avant l'année 1671. Cependant, si l'on admet une origine anglaise pour quelques vases du premier groupe, il n'y a pas difficulté de poser ici la même conclusion.

Troisième Groupe. — Cruches à large goulot et pots cylindriques portant des médaillons avec W. R., A. R., C. R. au front et décorés d'ornements incisés et appliqués ; il y a parfois du bleu de cobalt et du pourpre de manganèse sur les dessins. Ces vases sont en grès gris américain, brun pâle ou vert. Ils sont vernis par le sel. Ceux de date plus ancienne, dont le dessin et le coloris sont le plus travaillés et bien finis, peuvent difficilement être considérés comme anglais, car les échantillons authentiques trouvés à Fulham ne révèlent point qu'un très-haut degré de talent artistique ait été atteint, même ici, vers la fin du XVII[e] siècle, dans ce genre de vaisselle. Cette restriction à part, je suis convaincu que quelques bonnes pièces se rattachant au troisième groupe sont réellement de fabrication nationale. Elles manquent, en général, de couleur et sont d'un style simple, sinon grossier.

Quatrième Groupe. — Cette classe se compose de cruches en grès blanc, ordinairement de la capacité d'une demi-pinte, ayant au front un médaillon grossier en relief W. R., A. R. ou G. R. Souvent elles sont décorées d'un simple et grossier feuillage d'un bleu lourd.

Le vernis est tendre et n'est point formé avec du sel. La pâte n'est pas aussi dure que celle des groupes précédents. Ces vases sont anglais, mais les emplacements de leur fabrication ne peuvent être que conjecturés d'après les documents et d'après les *fouilles* des amateurs. Trois ou quatre endroits dans le district de Londres ont été indiqués comme lieux de fabrication pour ces cruches, mais la question est une de celles sur lesquelles je ne dois pas insister présentement.

Laissons ces sujets sur lesquels plane une grande incertitude ; j'en viens à l'étude du plus magnifique des objets fins et originaux qui ont été fabriqués dans ce royaume. Cet objet est particulier à l'Angleterre et au comté de Stafford ; il a occasionné depuis près de quatre-vingts ans une énorme dépense d'efforts et d'habileté. Il est à remarquer cependant que les poteries du comté de Stafford cessent d'avoir le monopole du grès verni au sel. Dans la période de 1688 ou 1693 à 1700, une immense quantité d'objets *utiles* de cette espèce était fabriquée à Burslem et *aux Potteries*. Cette question vient naturellement :

Les frères Elers ont-ils introduit et fabriqué cet objet ? Qu'ils l'aient fabriqué, nous en avons une preuve dans la grande analogie de l'ornementation sur *chine rouge* du type Elers à celle qui se faisait sur les anciens vases blancs vernis à sel. Nous avons la preuve tirée de la *teinte* ou touche continentale, que l'on peut observer dans les ornements imprimés et appliqués de l'objet. Nous avons la tradition locale presque unanime à ce sujet. L'autorité de Wedgwood et d'autres potiers du milieu et de la fin du XVIII[e] siècle, dépose dans le même sens.

Le musée céramique d'Enoch Wood renfermait une vaste collection de ces grès du comté de Stafford ; elle est décrite dans le *Stoke-sur-Trent* de Ward (1843) comme enfermant des échantillons *de l'habileté supérieure des Hollandais*. L'un d'eux était une pinte, portant un médaillon du roi Guillaume III, en relief, accompagné d'ornements en fleurs empreints dans des moules de métal ; la pâte était de marne couleur cendrée. Cette cruche est mentionnée comme le plus vieux spécimen de la collection de Wood. On doit déplorer amèrement la dispersion de ce musée ; quelques échantillons sont heureusement conser-

vés dans le Jermyn-Street et à South Kensington; d'autres à Edimbourg et à Dublin, mais les meilleurs ont été donnés par Enoch Wood à Dresde, tandis que d'autres font partie d'une collection privée aux *Potteries*.

Enoch Wood cependant, s'en rapportant au catalogue de sa collection, pensa que les pièces de grès blanc et gris avaient été importées de l'Allemagne et de la Hollande. Mais le contraire est d'une évidence irréfragable. De même, pour les vases de 1700 et postérieurs, il n'y a pas de discussion. Enoch Wood possédait une galerie d'objets faits en argile du comté de Stafford, marbrés de manganèse, vernis au sel et portant des médaillons de la reine Anne; il les appelle *chassés*.

Alors furent inaugurées les bandes d'argile de Devon ou Dorset, destinées au dessin, au lavis ou à l'ornementation des objets; ensuite le mélange d'argiles naturelles avec du flint, puis les moules de métal et enfin ceux du plâtre de Paris. Ces particularités étant données et vu les détails où je suis entré en ouvrant mon discours, nous sommes à même de construire une sorte de division grossière chronologique, relativement aux travaux du comté de Stafford concernant la poterie de grès verni à sel ;

Première période. — Antérieure à 1720. — Ornements imprimés et appliqués; pâtes gris cendré et lourdes.

Deuxième période. — 1720-1740. — Flint introduit dans la pâte; travail raffiné.

Troisième période. — 1740-1760. — Usage répandu des émaux colorés dans la décoration de la surface vernie à sel.

Quatrième période. — 1760-1780. — Ornementation régnante de l'ouvrage percé en panier.

La décoration de l'objet comprenait une grande variété de moyens, résumés dans le plan qui suit :

Forme .... {
- Engin tournant.
- Travail d'incision.
- Application des ornements mis dans les moules.
- Travail de pression ou de moulage.
- Formation de la glissade dans des moules absorbants.

Couleur ... {
- Pâte cendrée avec blanc, la vis coupée en partie, ou avec ornements appliqués.
- Pulvérisation de soufre ou manganèse propre au vernissage.
- Émaillage sur vernis.
- Impression sur vernis en rouge fer ou violet or.
- Dorure et vernissage à l'huile.

Il est bon de noter que la blancheur des beaux échantillons du vieux grès Stafford est due dans une certaine mesure au bois combustible employé pour le chauffage, et à la protection que donnent les *Saggars*. M. Doulton a eu la bonté de chauffer à nouveau pour moi ce vieux plat sans un *Saggar*, dans l'un de ses fourneaux à grès ordinaire. La matière supporta bien l'épreuve, elle ne souffrit point dans sa forme de l'ordalie du feu à laquelle elle avait été soumise. Mais le coloris de la surface a été terni par des teintes brunes irrégulières dans le vernis. C'était un essai décisif, pour les raisons susindiquées, et aussi parce que, quand une pièce de poterie en grès a été une fois vernie à sel, la matière fusible en présence alors à la surface est de nature à détruire le pouvoir réfractaire de la pâte à un second chauffage.

(Le conférencier fait voir les caractères physiques et artistiques d'une vaste série de vieux échantillons Stafford étalés sur la table.)

La renaissance moderne de la poterie de grès anglaise a été abondamment traitée dans cette salle par M. Sparker; aussi n'ai-je guère qu'à la signaler. Mais il est impossible de passer entièrement sous silence le merveilleux esprit avec lequel M. Henry Doulton et ses collaborateurs ont développé une maison industrielle d'un ordre éminemment élevé parmi

les vastes poteries, depuis longtemps vouées à la fabrication d'objets très-utiles, mais très-modestes. Il a mis à contribution toutes les ressources, éprouvées ou non, susceptibles d'entrer dans la manufacture ; les résultats sont assez connus et appréciés.

(Le conférencier fait voir les caractères décoratifs et physiques d'une série choisie de pièces de grès Doulton, celles qui n'ont pas de vernis, celles qui ont un vernis essentiellement feldspathique et celles qui sont vernies à sel. Il insiste avec beaucoup de force sur ces échantillons qui offrent de magnifiques effets de couleur et de texture dus au coulant accidentel, au mélange des couleurs, et au contraste entre les surfaces vernies ou non vernies ou en partie vernies.)

La flatterie qui se trahit dans l'imitation a suivi la renaissance de la poterie de grès chez MM. Doulton. Les œuvres de M. C.-J. Bailey, de Fulham, de MM. Stiff et fils, de la Poterie de Londres, de Lambeth et de M. R.-W. Martin, de la Poterie Southal, ressemblent aux pièces sorties des ateliers de MM. Doulton, au point de vue du caractère et de la substance, mais sont peut-être d'un mérite moins soutenu. Mais, quelle que soit leur provenance ou la limite de leurs moyens artistiques, les produits de toutes les poteries que j'ai désignées présentent plusieurs traits remarquables et intéressants et ont contribué notablement au brillant et honorable succès des fondateurs de cette nouvelle manufacture.

Dans aucune conférence sur la poterie de grès, on ne saurait omettre entièrement les producteurs des poteries continentales. Les étroites limites du temps qui reste à ma disposition m'obligent de me borner à un rapide coup-d'œil sur quelques-uns des genres les plus caractéristiques du grès allemand et français. L'étude des spécimens au Muséum de South-Kensington et au Muséum de la Grande-Bretagne mettra à même quiconque s'intéresse au sujet de distinguer les particularités et, je puis l'ajouter, les mérites qui distinguent les quatre genres les plus marquants :

Premier groupe. — Blanches canettes, vernies et non vernies, appartenant à la dernière moitié du seizième siècle et ressemblant dans la substance au grès blanc Stafford de la première période. Elles portent de jolies décorations en relief.

Deuxième groupe. — Cruches courtes jaunes et brunes, généralement ornées de glands et feuillage de chêne en haut-relief, et se rapportant à la fin du xv[e] siècle et au commencement du xvi[e].

Troisième groupe. — Cruches, pots à couvercle, etc., de matière jaune grisâtre, diversement décorés d'ornements incisés et appliqués, et souvent enrichis de bleu cobalt et de puce manganèse ; plus d'une fois il faut les attribuer aux pays de Cologne et d'Aechen. On a composé en France, à Beauvais, de pareilles œuvres.

Quatrième groupe. — Pots à couvercle, jarres et autres vases de grès brun, avec vernis brun sombre ou noir et décorés (dans le fourneau d'émail) de couleurs émail, parfois même dorés. Ils sont souvent de provenance franconienne ; Jacquemart indique, comme un siége de manufacture de ce genre, Creussen en Bavière. Quelquefois les marchandises de ce groupe ont un regard *de peinture*, mais on est charmé de cette simple décoration qu'on leur rencontre et qui consiste dans un émail blanc stannifère sur fond pourpre noir.

(Le conférencier termine en décrivant les principaux caractères de la poterie de grès étrangère dont il a apporté des échantillons ; il explique la cause des qualités qui recommandent les anciens spécimens étrangers, et fait voir comment les reproductions modernes de l'Allemagne manquent de sentiment dans la contexture et la couleur).

QUATRIÈME CONFÉRENCE. — (Lundi 13 décembre 1881)

Porcelaines à pâte tendre, en Europe et en Orient.

La mollesse de pâte, constatée par la lime ou par un fragment de quartz, même de feldspath, et par la fusibilité au fourneau, se rencontre d'ordinaire dans les pâtes translucides, connues habituellement sous le nom de porcelaine. Il n'est pas possible d'établir

une classification exacte de ces pâtes ou substances (elles sont, après tout, de simples mélanges, diversement et plus d'une fois capricieusement composés). Mais ce n'est pas sans raison que les éléments vitreux, feldspathiques, phosphatiques et kaoliniques qui caractérisent certains objets céramiques seraient regardés comme déterminant l'espèce ou le genre porcelaine auquel chacun appartient individuellement. Mais ce mode de classification ne laisse pas d'avoir des difficultés; par exemple, essayez de classer un composé comme la pierre de savon de l'ancien Worcester et la porcelaine-glaçure de la Perse. Un mot sur celle-ci, unique espèce de la porcelaine tendre d'Orient, et bien plus ancienne qu'aucun objet céramique translucide d'Europe, servira d'introduction à ma conférence de ce soir. Cette porcelaine de Perse se présente presque exclusivement sous trois formes, savoir :

1° Bouteilles et coupes, blanches et de petite dimension, n'ayant d'autre décoration que des moulures à la surface;

2° Bols ouverts à fond haut avec trous grain de riz bouchés avec l'émail, et souvent décorés de traits épars et simples en noir, en pourpre brun, ou en bleu;

3° Bouteilles, coupes et autres vases ayant sur fond bleu un lustre pour décoration.

Les spécimens du premier et du deuxième groupe, et accidentellement ceux du troisième, se composent d'une pâte granulaire très-siliceuse, lavée avec une petite quantité de substance kaolinique, rendue porcelaineuse et remarquablement translucide au moyen de la pénétration du vernis par les deux surfaces dans l'intérieur de toute la substance. On peut la comparer à un morceau de papier cartouche traversé par un vernis et dont la translucidité éveille les questions. Elle renvoie une grande partie de la lumière qu'elle reçoit, à l'instar d'un puissant réflecteur régulier, et l'éparpille davantage à cause des innombrables petites réflexions irrégulières et internes. Cette matière a été chauffée à une basse température, et, quand elle n'a pas été saturée par le vernis, on voit combien elle est poreuse et fragile, combient elle se colore facilement. Les pièces en porcelaine de Perse, appartenant au groupe 2 ci-dessus, étaient connues en Angleterre sous le nom de marchandise Gombroon. Il y a des échantillons caractéristiques à la fois au Muséum de la Grande-Bretagne et au Muséum de South-Kensington.

Permettez-moi d'appeler votre attention sur les commencements de la fabrication de porcelaine en Europe. Naturellement, l'idée d'une pâte à la fois consistante et tendre fut suggérée par le désir de reproduire la substance admirable que la Chine fabriquait depuis si longtemps et avait décorée d'ornements exquis. On réalise pour la première fois cet idéal d'une manière approximative dans les objets céramiques translucides des Médicis, à la date de 1581. On y réunissait trois matières : argile-porcelaine de Tretto, près de Vicenza, sable fin et fritte de verre. Il y en a des spécimens à Sèvres et dans quelques musées de l'Italie. De la porcelaine dite de Venise et en date de 1519, on n'a reconnu aucun échantillon authentique, mais on connaît de beaux morceaux de la période 1720-1740; ils sont doués d'un caractère vitreux éminemment translucide. Cozzi fut le meilleur des deux fabricants de porcelaine vénitiens de la période (1765). Il est curieux à quel point l'emploi de bioxyde d'étain dans la fabrication du verre a influencé sur cette porcelaine de Venise. Sa douce blancheur de lait, parfois grasse, jointe à une vive translucidité est due à l'émail stannifère. A Doccia, on fabriquait, en 1735, une porcelaine à pâte tendre, et à Capo-di-Monte, Naples, en 1730. Les ouvriers italiens, dès la fondation de la première fabrique, introduisent la manufacture de porcelaine tendre en Espagne (Buen-Retiro), en 1760. En étudiant la pâte et le vernis des porcelaines d'Espagne et d'Italie, on est à même de distinguer dans une certaine mesure les rapports qu'il y a entre elles et qui proviennent de l'importation des procédés, sinon des matières, accomplie d'un endroit à l'autre. La pâte tendre faite à Alcora, en Espagne, diffère de celle de Buen Retiro, comme on pouvait s'y attendre par suite du fait que sa manufacture a pour origine l'arrivée non des Italiens de Capo-di-Monte, mais des Allemands de Dresde.

La Belgique fut tant soit peu la dernière dans la fabrication de porcelaine, mais Pete-

rynck, de Lille, mélangeait une argile plastique avec une marne argileuse et une fritte de verre; il obtenait ainsi une pâte résistante et durable. Son *privilége* date du 3 avril 1751. La fabrique de Tournai prospérait. Marieberg, en Suède, possédait un petit laboratoire où se faisait de la porcelaine à pâte tendre. De ces objets céramiques et de ceux qui ont été fabriqués en diverses petites localités de la Suisse et de l'Autriche, très-peu nous est connu, et il n'y a rien que j'aie lieu de mentionner ici, car nous aurons à discuter tous les points les plus importants liés à de telles productions, quand nous parlerons de celles qui viennent des fabriques d'Angleterre et de France.

Et ici, peut-être, je puis à propos appeler votre attention sur un sujet autour duquel règne une grave méprise. Bien que dans la porcelaine vraiment dure, abstraction faite de la couleur, d'Orient et d'Europe, une pâte dure et un vernis dur vont ensemble, il n'est pas rare de constater un grand nombre de degrés de dureté dans les vernis sur les porcelaines dites tendres; car, pourvu que l'on évite l'inégalité de retrait, il n'y a rien qui empêche un vernis tendre et très-fusible, riche en alcalis ou en plomb, d'être appliqué sur une substance de Chine de très-grande dureté. Il en est de même d'autre part : on voit la tendre, poreuse, presque opaque matière de l'ancienne porcelaine Bow, enduite d'un vernis bien moins facilement usé qu'elle-même. La seule condition à remplir c'est une plus grande résistance à l'action amollissante et dissolvante du feu, que la pâte doit posséder comparativement à la pâte. Il faut avoir ces faits présents à l'esprit, lorsqu'on examine une pièce de porcelaine qui est dite être *de pâte tendre*. Déterminez au moyen de la lime, d'un fragment de quartz ou de feldspath la dureté de la partie sur un point du vase non recouvert de vernis, et ne vous contentez pas des marques d'attrition que le vernis peut présenter. On peut aussi remarquer que la disparition des couleurs de l'émail par l'usure n'est nullement un signe que la pâte de porcelaine placée au-dessous soit tendre, mais indique plutôt la dureté du vernis ou la basse température à laquelle la peinture sur sa surface a été chauffée.

Reprenons le sujet de la porcelaine à pâte tendre des fabriques étrangères; considérons les ouvrages français, représentés devant vous par des échantillons. Vous remarquez les ressemblances que les productions de certains groupes de ces fabriques présentent entre elles. Vous voyez la remarquable translucidité, et la surface presque gommée, des anciens vases de Saint-Cloud, de Lille et du faubourg Saint-Honoré, à Paris. Voilà les produits de même nature de Chantilly, de Mennecy-Villeroy, d'Orléans et de Sceaux. L'emploi des enduits stannifères pour blanchir la pâte rapproche la porcelaine vieux Chantilly de celle de Venise. Une liste chronologique des principales fabriques de France offre beaucoup d'intérêt, si nous disposons, à ce point de vue, les échantillons à leurs places respectives :

1695	Saint-Cloud.	1753	Orléans.
1711	Lille.	1753	Sceaux.
1735	Paris, faubourg Saint-Honoré.	1756	Sèvres.
1725	Chantilly.	1768	Étiolles.
1735	Mennecy-Villeroy.	1773	Bourg-la-Reine.
1745	Vincennes.	1784	Arras.

Nombre de ces fabriques fournissent d'excellents objets céramiques, mais le défaut d'habileté professionnelle, de notions artistiques et de matières crues convenables, amenait dans quelques cas sérieux des résultats contraires à un succès solide et permanent. La fabrique de Vincennes apparut vers 1740, mais pendant quelques années s'égara dans des essais frivoles jusque vers 1755. En 1743, elle se réorganisa, et en 1756 elle fut transférée à Sèvres. La pâte ou substance de *vieux Sèvres*, la pâte tendre, se compose de huit parties de marne et de dix-sept de craie, unies à soixante-quinze parties de fritte vitreuse et recouvertes d'un vernis de plomb. Je donne la composition de la fritte et du vernis, afin que l'on établisse nettement la distinction qui subsiste entre la composition de cette variété de pâte tendre et celle de plusieurs fabriques de l'Angleterre.

La fritte de Sèvres renfermait sur 100 parties :

De sable	60 parties.	fondues ensemble puis lavées.
De nitre	22 —	
De sel ordinaire	7.2 —	
De soude	3.6 —	
D'alun	3.6 —	
De gypse	3.6 —	

Le vernis de Sèvres renfermait sur 100 parties :

De plomb rouge ou de litharge	88 parties.	fondues ensemble et broyées.
De sable	27 —	
De carbonate de potasse	15 —	
De flint	11 —	
De carbonate de soude	9 —	

La pâte, après la cuisson, était vernie et chauffée. Ensuite on appliquait les couleurs en poudre sur la surface vernie, qui avait été au préalable recouverte d'une couche mince d'huile grasse de térébenthine. Puis les pièces sont chauffées, et le saupoudrage pour la couleur émail est répété, la pièce ayant été chauffée de nouveau. C'est en repétant ces deux procédés à maintes reprises qu'on obtenait les fonds de belles couleurs pour lesquels Sèvres était renommé. Le bleu de roi, souvent pommelé et veiné d'or, était dans l'ancien usage; le bleu turquoise fut trouvé en 1752, et le rose carné ou Pompadour, le violet pensée, le vert pomme et le vert jaune, en 1857. La beauté particulière du vieux Sèvres ne consiste pas dans la valeur intrinsèque des couleurs de l'émail, bien qu'elle soit notable, mais dans la pénétration du vernis par le fond de couleurs émail et dans le riche mais doux effet par-là produit, effet qui est rehaussé par les qualités spéciales de la douce et fusible pâte intérieure.

Du vieux Sèvres allons au vieux Chelsea dont les plus anciennes productions témoignent de la présence notable d'une substance vitreuse, semblable à la pâte tendre des fabriques françaises.

La date de la fabrique de Chelsea n'est pas connue. Toutefois, un haut degré de supériorité a été atteint par elle déjà en 1745 ; les trois échantillons de *cruches lait abeille*, tous marqués d'un triangle incisé et portant gravé sur la pâte : *Chelsea, 1745*, en fournissent la preuve. Par conséquent, il est impossible de placer dans cette année même la fondation de cette fabrique.

En 1747, nous le savons, des potiers du comté de Stafford vinrent à Chelsea, mais l'idée qu'un progrès ait pu émaner de cette source est manifestement erronée. Toutefois, il apparaîtrait qu'ils abandonnèrent bientôt la première fabrique et formèrent un établissement à leur compte. Nous possédons des données pour adapter les productions de Chelsea à ces périodes :

Première période	1745 (?)	— 1757
Deuxième période	1759	— 1769
Troisième période	1769	— 1784

Pendant la première période, la porcelaine avait pour caractère une notable translucidité, beaucoup de fritte vitreuse étant employée dans la pâte, et le vernis étant également très-tendre. Pendant la deuxième période, le coloris était tendre et riche cependant, mais l'objet céramique était moins vitreux, et le vernis beaucoup plus brunâtre. Vers le milieu de cette période (1764), Nicolas Sprimont, propriétaire, voulut vendre la fabrique. Elle était alors dans son plus grand mouvement, car la production d'une seule année (en dehors des ventes privées) exigea seize jours pour être vendue aux enchères. Le catalogue de cette vente comprenait au-delà de 1.600 lots et plus de 6.500 pièces.

En 1757, la manufacture se relâcha, puis cessa ; elle fut reprise en 1759. A partir de cette date, tous les objets céramiques étaient phosphatiques ; c'est-à-dire, ils contenaient beaucoup de cendre d'or dans la pâte, tandis que l'emploi de l'or dans la décoration devenait plus fréquent et plus abondant ; les figures avec dorures sur elles ne sont pas, nécessairement, si nombreuses dans le catalogue de vente de 1756.

Ici je puis nommer et vous faire voir une particularité de la vieille matière Chelsea (première période), laquelle a été, je crois, pour la première fois reconnue par Dr. Diamond. Cette saucière blanche à feuillage montre le caractère auquel je fais allusion. En regardant à travers avec une bougie, nous voyons une foule de disques lunaires épars à travers la pièce et bien plus translucides que le reste de la matière. Ils paraissent être causés par une agrégation irrégulière et excessive en réalité, de la fritte vitreuse qui formait un élément si abondant dans le vieux Chelsea. Les spécimens typiques de la deuxième période se font voir dans les grands vases (1764) du British Muséum ; dans la troisième période, quand la fabrique appartient à M. Duesbury, de Derby, le style devient plus orné ; et, en bien des cas, il est impossible de le distinguer de celui de Derby. On peut être édifié sur les matières employées à la fabrique de Chelsea en lisant ces mots dans la *Tour de Londres* de Grosley : *la sorte de terre propre à faire de la porcelaine*, demandait Cornwal à Chelsea : on se servait alors de verre pilé, et de sable d'Alum-Bay. On se souviendra qu'on a employé déjà en 1666 l'argile de Dorset et en 1730 l'argile de Bovey-Tracey. Mais l'analyse chimique des spécimens authentiques de Chelsea confirme le partage que j'ai fait du chine Chelsea en trois périodes ; elles peuvent être respectivement désignées ainsi :

I. La période vitreuse.
II. — phosphatique.
III. — kaolinique.

On verra à ce sujet plus loin d'autres détails.

Envisageons pour le moment une autre manufacture célèbre de l'Angleterre, celle de Bow. L'introduction du constituant caractéristique que souvent les autorités du Continent appellent *porcelaine naturelle ou tendre anglaise* est ordinairement attribuée à Josiah Spode le jeune, fils de ce Josiah Spode qui, simple ouvrier, s'éleva à une position considérable et à l'opulence, et qui mourut en 1797. Dans la suite son fils devint fabricant de porcelaine et excella par une douce uniformité, par la vérité de la forme et par la beauté du vernis. Il mourut en 1827 ; son associé, William Copeland, avait succombé en 1826. Josiah Spode le troisième était le second fils de Josiah Spode le second, mais il ne survécut que de deux ans pendant lesquels il dirigea la manufacture ; son frère aîné était dans les affaires à Londres sous le nom de Spode, fils et Copeland. En 1833, S. T. Copeland acheta la fabrique de Stoke appartenant à Spode ; ensuite l'exploitation fut sous la raison de Copeland et Garrett.

On entrevoit qu'aucune porcelaine de Spode ne peut remonter plus haut que 1797 et probablement 1800. Si alors nous trouvons du phosphate de chaux dans la porcelaine de date plus ancienne et d'une autre manufacture, l'introduction, attribuée à Spode, d'os dans la pâte de porcelaine anglaise, en réalité, son invention supposée de porcelaine naturelle ou tendre anglaise, est réduite à néant. Maintenant l'analyse chimique de nombreux spécimens plus anciens qu'aucun de Spode prouve qu'il en est ainsi. Les Bow, Chelsea, Worcester et Caughley, ont tous la même particularité : tous contiennent du phosphate de chaux extrait des os. Les fouilles exécutées en 1868, à la fabrique de MM. Bell et Black, découvrirent nombre de morceaux fabriqués sur place ; de ceux-ci j'ai analysé les uns complétement et j'ai éprouvé les autres ; tous tiennent le même langage. Les brevets parlent dans le même sens. La description 1744 de Heyly et Frye donne une partie de potasse, une de sable ou flint et d'unaker. En 1749, la patente de T. Frye désigne, au lieu de l'unaker (terre du territoire de Cherokee), une terre vierge, produite par la carbonisation de quelques *animaux, végétaux et fossiles*. Ceci est destiné à être mélangé avec du flint ou du sable et une certaine quantité d'argile à pipe. Le vernis était fait de plomb rouge, de salpêtre et de sable avec un peu de blanc de plomb et de smalts. Il n'y a aucune difficulté à identifier la terre résultant de la calcination d'animaux et de matières végétales, et la terre d'os ou os calcinés, c'est-à-dire le phosphate de chaux ; mais le breveté ne désirait pas donner trop d'explications. Les résultats chimiques confirment ce aisonnement. On les obtient en examinant chimiquement avec soin quelques fragments

de porcelaine non vernie de la période évidemment ancienne, mise à nu pendant les opérations de drainage de MM. Bell et Black, à Bow :

Silice	40.0	pour 100.
Alumine avec un peu d'oxyde de fer	16.0	—
Chaux	24.0	—
Acide phosphorique	17.3	—
Soude	1.2	—
Magnésie	8	—
Potasse	6	—

La ressemblance entre la porcelaine de Bow et celle de Chelsea de la deuxième période est confirmée par l'analyse de la dernière que j'ai faite. J'ai obtenu environ 40 pour 100 de silice et 14 pour 100 d'acide phosphorique; mais la matière de Bow est plus tendre, et on peut la couper au couteau; le vernis qui prend bien les couleurs est souvent *piqué avec points noirs*. Les fonds des vases et des coupes de Bow sont souvent lourds et inégaux; plus d'une fois on les a nivelés. Comme tous les spécimens de Caughley, tous ceux de Pennington, la plupart des Stafford, nombre des Worcester, contiennent du phosphate de chaux; on peut user un peu de l'acide molybdique facile à employer, réactif pour l'acide phosphorique, afin de déterminer l'origine d'une pièce de vieille porcelaine à pâte tendre.

La manufacture de Bow a été considérable; selon une inscription célèbre de Craft au British Muséum, on y employait trois cents bras. Elle peut avoir été fondée avant la date de la première patente (1744); quelques-uns disent 1730. Le caractère artistique de ses produits rappelle celui de la porcelaine de Chelsea, mais leurs qualités n'ont pas reçu toujours le développement possible; la pénétration dans le vernis des couleurs émail et la qualité chaudement lumineuse de la pâte, recommandent la porcelaine de Bow, mais la fréquente porosité de la pâte amenait la facile absorption de la graisse, et des substances accidentellement colorantes, qui causaient des altérations fâcheuses. D'après ce que j'ai dit, il sera évident que l'ingrédient caractéristique de la porcelaine de Bow était de la cendre d'os ou phosphate de chaux, dont l'usage s'est répandu plus tard dans le pays.

Quelques recettes, recueillies pour la fabrication de la porcelaine ordinaire anglaise pendant les dernières quarante ou cinquante années, serviront à montrer le rôle important que le phosphate de chaux joue dans cette composition :

	1	2	3	4	5
Cendre d'os	47	46	46	40	36
Argile de Chine	34	23	23	30	21
Grès de Chine	..	28	31	30	31
Flint	..	..	..	..	..
Feldspach	19	..	..	..	..
Fritte de verre	..	3	..	..	..

Les analyses de la porcelaine anglaise moderne, faites vers 1840, ont donné :

Silice	40
Alumiue	22.24
Chaux	10.14
Phosphate de chaux et fer	15.26
Alcalis	2.6

Jusqu'ici, j'ai parlé presque exclusivement des produits de Chelsea et de Bow; une troisième manufacture importante de l'Angleterre réclame en ce moment l'attention. Worcester rentre plus dans le détail, mais sa durée seule de cent trente années le met parmi les fabriques anglaises dans un rang à part. Afin d'étudier intelligemment les produits de Worcester, il est nécessaire de marquer les changements de style et de goût qui ont eu lieu de temps à autre dans l'histoire des manufactures de porcelaine, et il est éga-

lement nécessaire d'observer les changements de composition, et partant d'effet, dans la pâte et le vernis. Voici un tableau chronologique, présentant les périodes de Worcester :

Vieux.		Moderne.	
I.	1751 — 1772	IV.	1793 — 1807
II.	1772 — 1783	V.	1807 — 1813
III.	1783 — 1793	VI.	1813 — 1840

Au point de vue de l'art, les œuvres des premières périodes surpassent de beaucoup celles des périodes modernes. La dorure chargée et la dureté, le fini pointilleux et superficiel qui marquaient les produits des dernières années du XVIII[e] siècle et des derniers temps, semblaient avoir dépouillé la décoration du Worcester de toute sa douceur, franchise et grâce primitive. Les peintres et les doreurs paraissaient avoir été poussés par l'émulation à imiter la rigide exactitude des procédés mécaniques, qui acquérait plus de vogue de jour en jour. Ils réussissaient très-bien à supprimer l'élément humain dans leur main-d'œuvre; c'était brillant, précis et sans intérêt.

Je suis à même, grâce à la bienveillance de M. R. W. Binns, le savant et habile directeur de la fabrique de Worcester, de vous fournir la recette de la fabrication des plus vieilles pâtes faites à Worcester; en réalité, le *vrai secret de fabriquer la porcelaine de Worcest*, secret supposé perdu.

Cette ancienne pâte était un mélange de fritte préparée avec quatre autres ingrédients.

Matière de Worcester de la première période.

Fritte..................	5	parties.
Flint..................	5	—
Crown glass...........	2	—
Pierre dure de savon ...	1	—
Pierre tendre de savon..	$4\,^1/_2$	—

La fritte susnommée était composée des substances suivantes :

Sable...............	40	parties.
Flint calciné.........	24	—
Potasse.............	8	—
Smalt...............	1	—

Pendant la deuxième période la pâte contenait :

Fritte...............	75	parties.
Blanc d'Espagne......	15	—
Argile à pipe........	10	—

La fritte alors employée était faite de :

Sable................	120	parties.
Soude...............	7	—
Alun................	7	—
Selt.................	14	—
Nitre................	40	—

Le vernis employé à Worcester dans la deuxième période était fait de :

Plomb ronge.........	38	parties.
Sable................	27	—
Flint................	11	—
Carbonate de plomb...	15	—
Carbonate de soude...	9	—

Quand fait défaut la pierre de savon, c'est-à-dire la stéatite et autres silicates de ma-

gnésie hydratés unis à la serpentine (de Mullion, dans le Cornwall), alors la cendre d'os, encore largement employée à Worcester, la remplace.

1745 — 1849	Derby	1795 — 1812	Pinxton.
1751 —	Worcester.	1813 — 1820	Nantgarn.
1756 — 1802	Lowestoft.	1814 — 1817	Swansea.
1772 — 1804	Canghley.	1820 — 1842	Swinton.

(Le conférencier décrit les particularités de plusieurs échantillons de vieille et moderne porcelaine de Worcester, qui sont sur la table).

La liste suivante des poteries où sont fabriquées les porcelaines tendres, est instructive dans plusieurs sens, mais ne prétend pas être complète. L'histoire de presque toutes les manufactures a été coupée d'alternatives, et beaucoup n'ont eu qu'une courte existence.

(Le conférencier fait voir les qualités particulières des porcelaines fabriquées dans ces maisons, en montrant les spécimens étalés sur la table).

Je ne puis terminer sans exprimer mes meilleurs sentiments de reconnaissance, pour le prêt de ces spécimens, nouveaux et vieux, à MM. Minton, de Stoke, à M. R. W. Binns, de Worcester, à MM. Philips, d'Oxford-Street, et à M. Litchfield, de Hanway-Street.

CINQUIÈME CONFÉRENCE. — (20 DÉCEMBRE 1880)

Porcelaines dures, en Europe et en Orient.

On peut assigner pour divers pays une origine en quelque sorte indépendante aux terres cuites, aux faïences et aux grès, mais on ne saurait révoquer en doute ce fait : la porcelaine de Chine excita tous les efforts tendant à obtenir de vraie porcelaine chinoise ou porcelaine à pâte dure. Les premiers efforts en ce sens échouèrent, pour l'une de ces trois raisons ou pour toutes ensemble : ignorance des matières employées en Chine, ignorance de leurs sources locales, ignorance de la composition de la pâte, du vernis ou des couleurs. Il y eut nécessairement des difficultés dans la manipulation et le chauffage, mais ce furent là les moindres obstacles quand on se fut assuré enfin de la nature des matières (1). Mais je ne dois pas m'y méprendre : si les studieux expérimentateurs du XVII^e et du XVIII^e siècle avaient réussi à décomposer la porcelaine d'Orient en ses éléments, tant de silice, d'alumine, de chaux et d'alcali, ils n'auraient été guère avancés. Les qualités ou propriétés distinctives de la porcelaine à pâte dure ne peuvent être obtenues que si l'on réunit certains composés au préalable formés. Les tentatives faites pour imiter la substance en chauffant ensemble dans l'exacte proportion les éléments oxydes purs à l'exacte température, ont abouti à un échec. La chaleur n'est évidemment pas le seul facteur dans la production de cette remarquable matière ; ses constituants doivent être déjà en quelque sorte combinés spécialement avant le chauffage, si l'on veut avoir par ce dernier procédé l'exacte condition.

C'est ici, il me semble, la place de quelques détails au sujet de la structure délicate, physique ou mécanique de la porcelaine dure. Quand on examine un léger fragment de cette substance au microscope, on constate certains aspects assez permanents. Nous pouvons classer ainsi ces constituants physiques de la porcelaine dure :

1. Pâte claire, la matière fondamentale.
2. Bâtons opaques, appelés bélonites, disséminés et réunis de plusieurs manières.
3. Petits granules, appelés sphérulites.
4. Fragments de quartz ou d'autre minéral inaltéré,
5. Bulles sphériques.

On trouve communément trois couches dans la porcelaine d'Orient : (*a*) la pâte, (*b*) le lavis, bande ou enduit, (*c*) le vernis. Le lavis forme un fond qui fait ressortir les couleurs ; il est

---

(1) A ce sujet les lettres du Père d'Entrecolles, 1712-22, étaient une source importante de renseignements.

d'ordinaire très-alumineux, et ainsi, pur de grains et de bulles de quartz, il est généralement riche en bélonites.

Ces bâtons opaques, rectilignes, sont unis dans les porcelaines ferrugineuses avec des développements curieux de dendrite, où la silice est combinée avec l'oxyde de fer et avec la chaux, aussi bien qu'avec de l'alumine.

Avant d'entrer dans les détails sur les éléments artistiques des porcelaines à pâte dure d'Orient et d'Europe, il est bon de vous présenter une série d'analyses, les unes déjà publiés, les autres nouvelles, relatives aux porcelaines et aux argiles porcelaines. On ne saurait mettre une confiance aveugle dans les vieilles analyses. Les méthodes de séparation et de dosage étaient imparfaites, et la constation de la magnésie, de la potasse et de la soude était souvent confuse. Je commence par appeler votre attention sur quelques-unes de ces anciennes analyses relatives à la porcelaine de Chine :

	PREMIÈRE QUALITÉ	DEUXIÈME QUALITÉ	BLANCHE VAISSELLE
Silice	69.0	73.3	70.5
Alumine	2B.5	19.3	20.7
Oxyde de fer	1.2	2.0	1
Chaux	3	6	Vestige.
Potasse	3.3	2.5	6.0
Soude	2.9	2.9	Vestige.
	PLAT	PREMIÈRE QUALITÉ	QUALITÉ INFÉRIEURE
Silice	33.5	71.«	69.0
Alumine	18.5	22.5	29.2
Oxyde de fer	0.1	1.0	1.6
Chaux	Vestige.	(?)	(?)
Potasse	5.0	1.2	(?)
Soude	(?)	(?)	(?)

Je rapproche ces chiffres des analyses que j'ai faites d'échantillons de vieilles porcelaines de Chine, trouvés dans un temple indien en ruines :

	A. CORPS BLANC	B. CORPS BRUNATRE	C. VERNIS DE A
Silice	75.0	72.0	67.5
Alumine	17.8	17.5	14.5
Oxyde de fer	0.2	2.5	2.5
Chaux	1.0	1.5	10.0
Potasse	4.5	5.0	4.0
Soude	1.9	1.0	0.5
Magnésie	0.5	0.5	1.0

D'après ces analyses, on voit que le tant pour 100 de silire dépasse 71, tandis que l'alumine a une moyenne d'environ 21. Gravons ces données dans notre esprit pour le moment où nous examinerons la composition des porcelaines d'Europe à pâte dure. Nous pouvons noter ici également la prédominance de la potasse sur la soude parmi les alcalis qui entrent dans la pâte ; notons aussi la remarquable richesse en chaux du vernis analysé.

Considérons la porcelaine du Japon, dont la fabrication remonterait à environ 1513 de notre ère.

Voici trois analyses dues à M. H. Würtz :

	Coquille d'œuf. Poids spécifique : 2gr.337.	Épaisse. Poids spécifique : 2gr.308.
Silice	78.8	74.5
Alumine	17.8	19.3
Oxyde de fer	0.6	1.9
Chaux	0.2	0.1
Potasse	0.2	0.6
Soude	2.0	2.8
Magnésie	Vestige.	0.2

Dans ces analyses, le caractère principal est la prédominance de la soude sur la potasse, contraste à opposer au rapport de ces alcalis dans les porcelaines de Chine. Mentionnons un détail de la fabrication de porcelaine du Japon : ce n'est qu'à un léger chauffage qu'est soumis l'objet et l'état de biscuit avant l'application des couleurs sous vernis et du vernis; mais on emploie ensuite une haute température.

Nous sommes en train de réunir une foule d'analyses consciencieuses relatives aux argiles du Japon, grâce à H. Würtz, au profeseur Atkinson et à deux autres chimistes. Henry Würtz trouva dans son étude des argiles d'Arita que la silice se tenait entre 74.5 et 83.3, l'alumine entre 14.0 et 19.3 pour 100. Dans sa dixième analyse, la silice était de 50, l'alumine atteignait 38.7; puis les chiffres répondant au kaolin.

Les analyses des argiles japonaises par Atkinson donnaient :

		Silice.	Alumine.
Satsuma	1	60.7	22.7
—	2	73.1	20.2
—	3	59.4	27.9
—	4	77.2	13.5
—	5	51.8	30.9
—	6	60.3	27.6
Takayama	1	81.9	11.8
—	2	62.0	15.7
—	3	70.8	17.8
Banko	1	64.7	22.6
—	2	60.2	23.3
Owari	»	54.6	32.4
Kôfu	»	59.1	26.1
Kiyoto	»	56.9	28.6

Aucune de ces analyses, notons-le bien, ne se rapproche beaucoup de la composition de nos argiles chinoises en Europe, et il y en a qui en sont bien loin.

Avant de parler de la valeur artistique de la porcelaine de Chine ou du Japon, représentée par des échantillons sur la table, je veux attirer votre attention sur cette période éminemment active, au point de vue de la production en Europe de la porcelaine dure, c'est-à-dire sur la première moitié du XVIIIe siècle. Vingt-cinq années environ avant la fin du siècle précédent, Dwigt, de Fulham, obtenait un certain succès, bien qu'il n'eût point mis la main sur la vraie argile de Chine. Mais trente-cinq après environ, Bœtticher, à Meissen, sous les auspices d'Auguste II, électeur de Saxe et roi de Pologne, convertit le premier en une réalité la production de la porcelaine vraiment dure, égale, sinon supérieure à celle de la Chine. C'est pour avoir connu l'argile *Schnorrische weisse Erde* comme on l'appelle, trouvée près d'Ave, de Schneeberg et de Erzegeberge, que Bœtticher arriva à ce résultat remarquable. Un tableau chronologique de quelques fabriques importantes de porcelaine dure, au XVIIIe siècle, offre de l'intérêt à bien des points de vue : si le temps le permettait, je montrerais particulièrement comment la connaissance des matières ou ingrédients nécessaires et de leurs gisements se répandant de fabrique en fabrique, généralement colportée par des ouvriers qui avaient été congédiés, ou qui, étant subornés,

s'étaient enfuis avec le secret. C'est ainsi que Vienne reçoit la formule de Meissen, Hœchst de Vienne et Berlin de Hœchst :

1709	Bœtticher, à Meissen.
1718	Stolzel, à Vienne.
1718	Ampach.
1720	Bayreuch.
1740	Ringler, à Hœchst.
1744	Saint-Pétersbourg.
1747	Vendeck
1740	Wegeley, à Berlin.
1753	Baden.
1858	Ludwisberg, Nymphenberg et Fulda.
1764	Brancas, Lauraguais, à Sèvres.
1768	W. Cookworthy, à Plymouth.

En dehors de ces manufactures de pâte dure, il y en avait plusieurs autres établies en Allemagne, en France, en Suisse et en Hollande, vers la fin du dernier siècle.

Il ne sera pas sans intérêt de vous faire connaître maintenant quelques analyses des porcelaines de l'Europe. Nous serons à même de distinguer les différences chimiques qui les séparent des objets céramiques de l'Orient ; nous verrons que ces différences nous donnent au moins le moyen d'avoir raison de l'étrange opinion qui a attribué à Lowestoft, dans le Suffolk, la fabrication de dix mille pièces en porcelaine de Chine inférieure. L'analyse témoigne de la parfaite identité des pièces dites de procelaine dure de Lowestoft dont l'authenticité est sérieusement établie, et de pièces semblables reconnues pour avoir été fabriquées en Chine.

Je commence par la demi-porcelaine de Dwight fabriquée à Fulham ; un fragment d'un spécimen authentique provenant de la *Collection* de Reynold, donnait les chiffres suivants qui font voir clairement que Dwight n'avait pas introduit de kaolin dans sa céramique :

Silice	79.5	pour 100
Alumine	12.5	—
Oxyde de fer	1.0	—
Chaux	1.5	—
Potasse	3.0	—
Soude	1.5	—

Je donne maintenant une série d'analyses représentant la composition de plusieurs porcelaines du continent.

	BERLIN (1808)	BERLIN	MEISSEN (1825)
Silice	66.6	71.3	57.7
Alumine	28.0	23.7	36.0
Oxyde de fer	0.7	1.7	0.8
Chaux	0.3	0.6	0.3
Potasse	3.4	2.0	5.2
Soude	(?)	0.6	(?)

	BOHÊME	NYMPHENBOURG	VIENNE (1806)
Silice	74.8	72.8	61.5
Alumine	21.1	18.4	31.6
Oxyde de fer	(?)	2.6	0.8
Chaux	0.6	3.3	1.8
Potasse	2.6	0.6	2.2
Soude	0.6	1.7	....
Magnésie	....	....	1.4

Depuis le jour où la pâte dure a remplacé à peu près, sinon complétement, la pâte tendre à Sèvres, la composition de la matière et du vernis y est restée constante, sauf pour des attributions spéciales. La matière contient, d'après l'analyse, sur cent parties 58 de silice, 34 d'alumine, 4.5 de chaux, 3 de potasse, 0.5 de magnésie et de soude. Afin de garantir cette composition, on employait en 1839 73 parties de kaolin, 24 de sable feldspathique et 3 de chaux. En 1843, la proportion de ces trois ingrédients était 48.48 et 4. Le vernis de Sèvres est maintenant obtenu avec le grès-Chine de Saint-Yrieix. On peut avoir idée de sa composition par ces analyses partielles :

	1826	1839	1841
	—	—	—
Silice	73.0	73.4	74.3
Alumine.............	16.2	15.7	74.3
Potasse	8.4	7.4	6.5

On se souviendra que le règne de la pâte dure à Sèvres date de 1768. Les efforts qu'entreprit la royale manufacture, à l'effet d'acheter le secret du kaolin aux étrangers, échouèrent ; tout à coup, dit l'histoire, M[me] Darnet, femme d'un pharmacien de Saint-Yrieix-la-Perche, découvrit une blanche argile pour nettoyer le linge dans un ravin voisin. M. Darnet la fit voir à M. Villaris, droguiste à Bordeaux; celui-ci reconnut le kaolin depuis longtemps désiré. Il envoya la substance à M. Macquert, chimiste de Sèvres, qui recueillit une substance identique à Saint-Yrieix, en août 1765, et en juin 1769 lut un Mémoire accompagné de spécimens à l'appui, sur la *poreclaine dure française.*

Un intérêt particulier s'attache à la porcelaine excessivement rare que fabrique le comte de Brancas-Lauraguais. Vers 1758, il découvrit le kaolin d'Alençon. Il travailla à Sèvres, et probablement aussi à Chelsea. Il était au courant des ressources en argile chinoise et grès de Chine qu'offrait Cornouailles. Son brevet anglais pour la dure porcelaine ou le vrai chine était pris en juin 1766, mais son invention n'était pas encore spécifiée. Il devança ainsi de deux années le brevet de W. Cookworthy. Brancas-Lauraguais et sa porcelaine sont désignés dans le Scot's Magazine en 1764, par le docteur Erasme Darwin, dans une lettre à Josiah-Wedgwood, et par l'abbé Raynal. Horace Walpole possédait une reproduction en porcelaine, par le comte, du Bacchus de Michel-Ange. Dans la collection de M. Gasnault, il y a un médaillon portant la date : octobre 1764. Le Musée de Rouen possède un spécimen qui porte la date de septembre 1768. Le Musée céramique de Sèvres n'a pas moins de trois pièces en porcelaine de Brancas-Lauraguais. M. Jules Vallet a un plat orné d'une décoration en couleur, style oriental. M. Jacquemard avait une coupe. Il y avait trois échantillons au palais d'Alexandra : ils ont été détruits dans le terrible incendie de juin 1873. L'un d'eux était un flacon à thé ou un balancier à thé; sa décoration consistant en fleurs me rappelait forcément celle de Chelsea de la deuxième période ; pâte fine, dure et de bonne teinte; à coup sûr, ce morceau faisait voir à quel degré de perfection le comte avait porté son invention. Je donne l'analyse d'un fragment de colonne torse en porcelaine de ce genre :

Silice..................	58	Poids spécifique : 2.531
Alumine..............	36	
Oxyde de fer	1	
Chaux..................	1	
Potasse	3	
Soude	1	

Le caractère kaolinique de cet objet est évident. J'ai présentement à fixer votre attention sur l'unique manufacture de porcelaine dure de l'Angleterre, qui est arrivée à un brillant résultat. Nous pourrions l'appeler *Plymouth-Bristol.*

Une compagnie s'est fondée à Bristol, en 1765, en vue de fabriquer du chine avec des substances de Cornouailles ; quant à la maison de Plymouth, elle débuta en 1768. Richard Champion réunit cette dernière à sa fabrique de Bristol (1773) et continua la fabrication jusqu'en 1781. Sans doute W. Cookworthy a découvert l'argile de Chine bien antérieure-

ment à toutes ces dates; mais les mémoires de la céramique témoignent qu'il y aurait un grand vide dans l'intervalle compris entre l'argile de Chine et le chine.

Une analyse de la porcelaine de Bristol, Champion, m'a donné :

Silice	63.0
Alumine	30.0
Chaux	1.3
Potasse et soude	2.5

Selon Cookworthy, le kaolin de Saint-Stephen brûle en ayant un certain degré de transparent, même sans addition de grès de Chine ; mais l'analyse ci-dessus fait voir, conformément à nos prévisions, que le grès de Chine entrait régulièrement dans la porcelaine de Bristol. Cookworthy employait, à titre de vernis, provenant *des grès ayant des taches vertes, de Tregonnin-Hill.* Quand il avait besoin d'un mélange plus fusible, il prenait 1 partie dechaux, 2 de cendres de fougère pour 30 45 ou 60 du grès de Chine ci-dessus. Le kaolin, l'argile à pipe et le sable étaient employés comme auxiliaires dans le four.

Il n'est pas sans utilité de vous donner maintenant quelques indications sur le kaolin, bien que le temps m'empêche d'entrer dans des détails abondants à ce sujet. Si le kaolin était toujours complètement formé et toujours dérivé de la décomposition du même minéral, il montrerait une plus grande uniformité de composition et de propriétés. De quelques argiles, il est vrai, on a extrait une matière minérale, reconnue comme kaolinite. Mais si une substance de la sorte est un élément ordinaire, souvent le principal élément des argiles de Chine, cependant l'existence des silicates d'alumine de différente composition, propres à la fabrication de la porcelaine, semble prouvée par les analyses de nombre des argiles d'Orient employées dans cette fabrication, et on doit bien penser que la vraie argile de Chine, kaolinite, à l'état naturel, n'est jamais pure au moins de fer, de chaux, de magnésie, de potasse et de soude; aucune de ces substances n'entre dans sa formule, mais elles prouvent l'insuffisance du moyen par lequel il s'est formé. Nécessairement, ces éléments forment le 25^{me} du poids total du kaolin. La substance kaolinite contiendrait pour 100 parties : 46.3 de silice; 39.8 d'alumine; 13.9 d'eau. Pour chasser la plus grande partie de l'eau, il faut une température supérieure à 212°.

Je voudrais maintenant provoquer votre attention sur les échantillons particuliers de porcelaine dure, qui sont sur la table, mais quelques mots sont réputés nécessaires au sujet de quelques substances éminemment feldspathiques; elles se rapprochent beaucoup du vrai chine dur, c'est une raison pour en parler. La plus remarquable est celle qu'emploie M. L. Solon pour la décoration de ses fameuses pièces *pâte sur pâte.* Grâce à MM. Minton, je suis en mesure de vous montrer quatre échantillons de ce travail si ingénieux et si charmant. C'est merveille de voir M. Solon, et j'ai eu la faveur de jouir de ce spectacle, sans esquisse, sans ébauche préalable, disposer l'enduit humide porcelaineux à l'aide d'un pinceau sur l'objet coloré à l'état vert, puis découper la substance friable et lui donner des formes exquises, pleines de vérité et de séduction. Examinez cet échantillon du travail de cet artiste, cette gourde de pèlerin, et vous reconnaîtrez avec moi que le vernis, qui n'est pas encore appliqué, sera bien loin d'améliorer les qualités artistiques de la surface, de la forme, de la couleur et du dessin de la pièce en général. Mais les fabricants ont leurs raisons pour couvrir d'un vernis leurs belles œuvres; les acquéreurs de porcelaine, en majorité, n'ont pas d'objection contre le vernissage qui, en protégeant l'objet, cache et même modifie la pâte et sa décoration. Un jour, nous en avons l'espoir, une surface semblable à celle du beau jaspe de Wedgwood complétera l'œuvre exquise de Solon.

J'ai ici quelques tuiles et une cruche, dites *porcelaine de cristal*, que l'on m'a rapportées ce soir. C'est une substance dure, feldspathique en apparence, ressemblant aux jaspes de Wedgwood, tant soit peu dense d'aspect et possédant la qualité de laisser pénétrer dans toute sa masse les oxydes colorés.

Par ces échantillons, j'estime qu'on peut tirer bon parti de cette matière pour peindre les dessins riches et doux, sans avoir recours au vernis.

(Le conférencier termine en notant les caractères chimiques et physiques, qui éclairent les qualités décoratives dans un grand nombre d'échantillons de porcelaines dures du Continent et de l'Angleterre. Il examine et explique au même point de vue la porcelaine, le vernis formant un fond bleu, la porcelaine de Chine avec vernis noirs, colorés, marbrés ; il mentionne le céladon, la turquoise, le rubis, les couleurs opaques jaune canari et moutarde. Il fait voir comment on met en relief et en lumière un excellent et pur cobalt bleu en chauffant du magnésium. Il parle aussi des espèces variées de porcelaine de l'Orient, blanche ou non colorée, et des procédés de décoration qui consistent à inciser le travail artistique dans la pâte. Il proclame la fécondité ingénieuse que révèle la Chine dans des vernis éclaboussés, marbrés et saupoudrés).

(*Journal of the Society of arts.*)

SUR LA CINCHONIDINE ET L'HOMOCINCHONIDINE

Par M. O. Hesse (1).

(Extrait des *Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 194, 11 novembre 1880.)

Koch avait annoncé, il y a déjà longtemps de cela, qu'il était parvenu à retirer de la quinidine du commerce un alcaloïde particulier, qu'il appela *cinchonidine*. Malheureusement, la description qu'il en donna n'était pas de nature à faire ressortir d'une manière indubitable, que cet alcaloïde fût différent de la quinidine, ma cinchonidine actuelle; — cette différence ne ressortait pas davantage d'une seconde communication qu'il a faite ultérieurement sur le même sujet. Ainsi, par exemple, le nouvel alcaloïde était caractérisé comme formant avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisant en octaèdres rhombiques, tandis que le chlorhydrate de quinidine cristalliserait sous forme de prismes. Or, Leers avait déjà reconnu antérieurement que la forme cristalline du chlorhydrate de quinidine était octaédrique. J'ai montré depuis que le chlorhydrate neutre de la quinidine de Leers était susceptible de se séparer de ses solutions aqueuses aussi bien en octaèdres qu'en prismes. Et comme d'ailleurs Koch n'avait pas indiqué d'autres caractères distinctifs importants entre ces deux bases, il était évident qu'elles étaient identiques. Et, en effet, après que je m'étais prononcé dans ce sens en 1873 (2), un confrère qui a étudié comparatiment la cinchonidine de Koch et la quinidine de Winkler, m'informa qu'il y avait, entre les deux alcaloïdes, une identité parfaite.

Dans la suite, en purifiant le sulfate de cinchonidine — c'est ainsi que j'ai appelé ce sulfate — j'ai remarqué que, par une cristallisation fractionnée, ce sulfate pouvait être partagé en deux parties bien caractérisées, dont l'une était identique au sulfate de quinidine de Winkler, mais dont l'autre en était absolument distincte.

Koch étant alors intervenu de nouveau (3) pour défendre l'individualité de sa cinchonidine, je lui ai demandé de vouloir bien me faire remettre, pour les comparer, des échantillons de sa cinchonidine et de sa quinidine, demande qui fut accordée.

De cette comparaison, il résulta que le sulfate de cinchonidine de Koch était absolument identique à la seconde portion du sulfate obtenue par la cristallisation fractionnée dont je viens de parler. On constata, en même temps, que la différence était très-tranchée entre ces deux sulfates et le sulfate de quinidine de Koch, lequel, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, coïncidait, au contraire, avec mon sulfate de cinchonidine (syn. sulfate de quinidine).

Afin de le distinguer de ma cinchonidine, j'ai appelé cet alcaloïde *homocinchonidine*.

(1) *Archiv für Pharmacie*, t. CXLII, p. 34.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CLXVI, p. 243.
(3) *Pharmaceutische Post.*, t. X, p. 208.

C'est que, d'après mes recherches de cette époque j'avais dû admettre que cet alcaloïde était homologue de cinchonidine. Cette hypothèse, on le verra plus loin, se trouve être erronée. L'homocinchonidine est au contraire tellement semblable à la cinchonidine, que son nom peut être justifié, si on le considère comme la réunion des deux notions de ὁμοῖε et cinchonidine.

La suite des recherches sur ce sujet a démontré que lorsqu'on mélange au sulfate d'homocinchonidine certaines quantités de sulfate de quinine, il ne cristallise plus en sa forme propre, mais en celle du sulfate de cinchonidine, c'est-à-dire en longues aiguilles brillantes. Le cas se présente très-nettement lorsqu'il existe 1 partie de sulfate de quinine pour 4 parties de sulfate d'homocinchonidine. Or, le sulfate de cinchonidine du commerce renferme jusqu'à 20 pour 100 environ de sulfate de quinine, il peut donc contenir une grande quantité de sulfate d'homocinchonidine. Pour le médecin, il peut être indifférent que le vrai sulfate se soit remplacé par celui d'homocinchonidine, leur valeur thérapeutique étant la même; mais il n'en est pas de même pour le chimiste qui voudrait opérer avec l'une ou l'autre substance.

CINCHONIDINE

Par le procédé actuel, presque universellement suivi, pour préparer le sulfate de cinchonidine, on obtient un produit renfermant une plus ou moins grande proportion d'homocinchonidine. Dans ces conditions, mon ancien mode de préparer la cinchonidine pure, en prenant pour point de départ le sulfate de quinidine (1), devient insuffisant. Mais on atteint le but à l'aide du procédé suivant :

Dans une expérience préliminaire, on précipite un échantillon du sulfate de cinchonidine par un excès de sel de Seignette; si la liqueur filtrée au clair n'est pas troublée par l'ammoniaque, il ne sera pas nécessaire de transformer la masse totale en tartrate, et l'on pourra précipiter directement la solution étendue du sulfate par l'ammoniaque. On recueille le dépôt, on le dessèche, et on le dissout dans la quantité nécessaire d'alcool bouillant. Par le refroidissement de cette solution, la cinchonidine et l'homocinchonidine cristallisent, tandis que la plus grande partie de la quinidine reste en disssolution. On sépare les eaux-mères, en filtrant et exprimant les cristaux; puis on traite le gâteau uue seconde fois de la manière indiquée : on fait cristalliser, etc. Les bases résultant de ces cristallisations sont ensuite transformées en sulfate neutre, que l'on fait cristalliser par fractions dans l'eau bouillante.

En employant 12^{kgr}.5 d'eau pour $^1/_2$ kilogramme de sulfate (1 : 25), et en éloignant les eaux-mères dès que la température descend à 35° centigrades, il suffit de faire passer la masse solide par trois cristallisations successives, pour obtenir des cristaux complètement affranchis de sulfate d'homocinchonidine. On dissout la masse cristalline dans l'eau, on précipite l'alcaloïde par l'ammoniaque, on le sèche, et on le débarrasse des quelques traces de quinine qui y adhèrent encore, soit en le traitant par l'éther, soit en le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

La cinchonidine peut être considérée comme pure :

1° Si sa solution, étant ajoutée à un excès d'acide sulfurique étendu, la liqueur ne devient fluorescente;

2° Si elle fond entre 199 et 200° centigrades (2).

3° Si son sulfate neutre (1 partie), dissous dans l'eau chaude (50 parties), ne s'en sépare après le refroidissement que sous forme d'aiguilles brillantes.

---

(1) Le sulfate de quinidine d'alors était préparé d'après un procédé qui y rendait impossible la présence de sulfate d'homocinchonidine.

(2) Pour cette épreuve il ne faut employer que de la substance cristallisée.

L'alcaloïde en question avait d'abord été préparé avec le sulfate d'aricine de Kerner (*Archiv. für Physiologie*, t. II), que plus tard j'ai reconnu identique avec la quinidine du même chimiste.

Pour représenter l'alcaloïde dont il s'agit, j'avais d'abord adopté la formule $C^{20}H^{24}Az^2O$, qu'à la suite de nouvelles recherches j'ai dû changer en $C^{19}H^{22}Az^2O$.

Dans le tableau suivant, les chiffres VI, VII, VIII, se rapportent aux analyses antérieures, qui ont déjà été publiées ; les autres chiffres désignent des analyses nouvelles exécutées dans le cours des quatre dernières années.

Les quantités de substance ci-dessous ont donné respectivement :

I. 0gr.3138 de substance, 0.896 CO^2 et 0.222 H^2O.
II. 0gr.2900 — obtenue avec du sulfate de cinchonidine étranger, 0.8285 CO^2 et 0.204 H^2O
III. 0gr.3295 — — — — 0.942 CO^2 et 8.2285 H^2O
IV. 0gr.3013 — — — de quinidine de Koch, 0.8600 CO^2 et 0.211 H^2O
V. 0gr.2535 — — — — de Kerner, 0.7215 CO^2 et 0.1735 H^2O

	Calculé pour $C^{20}H^{24}Az^2O$	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O$
C........	77.92	77.55
H	7.79	7.48

Trouvé.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C......	77.85	77.91	77.96	77.84	77.60	77.71	77.86	77.56
H......	7.86	7.81	7.70	7.78	7.60	7.73	7.79	7.86

Relativement aux propriétés de la cinchonidine, mon ancienne quinidine, je n'ai que peu de chose à dire aujourd'hui.

Le point de fusion de la cinchonidine avait été trouvé antérieurement à 206°.5 (corrigé).

Des expériences nouvelles faites avec un thermomètre d'une exactitude absolue, ont donné 199 à 200° centigrades (non corrigé).

La solubilité de la cinchonidine dans l'éther ($\delta = 0.72$) a été trouvée à 15° centigrades, de 1 : 188 ; dans l'alcool 97 pour 100, à 13 degrés de 1 : 16.3.

Pour ce qui est des propriétés optiques de l'alcaloïde, j'ai ajouté ceci à mes indications antérieures : Pour $p = 4$ et $t = 15$ degrés, en dissolution chloroformique, $[\alpha]^D = -70°.0$. On a en outre obtenu $[\alpha]^D = -174°.6$ pour une solution de l'alcaloïde dans l'acide chlorhydrique étendue, qui renfermait de la cinchonidine ou $p = 5$ et 3 poids moléculaires de HCl.

La cinchonidine, on le sait, forme avec les acides des sels neutres, mono et bibasiques dont il a déjà été question en divers endroits. Pour rechercher si les bases de ces sels étaient composées suivant $C^{20}H^{24}Az^2O$ ou suivant $C^{19}H^{22}Az^2O$, on a soumis à de nouvelles expériences le chlorhydrate neutre, le chloroplatinate et le sulfate neutre.

Le chlorhydrate neutre, qui cristallise en cristaux octaédriques dans une solution aqueuse modérément étendue, ne perd rien de son poids, ni dans le dessiccateur, ni à 100 degrés. Ce n'est qu'entre 120 et 130 degrés que son eau de cristallisation se dégage.

1gr.001 de substance séchée dans l'appareil, ont donné entre 120 et 130 degrés, 0.0525 H^2O et, avec une solution de nitrate d'argent, 0.4055 AgCl.
0gr.3477 de la même substance ont donné 0.8365 CO^2 et 0.231 H^2O.

	Calculé. $C^{20}H^{24}Az^2O.HCl + H^2O$.	Calculé. $C^{19}A^{22}Az^2O.HCl + H^2O$.	Trouvé.
C........	66.20	65.43	65.61
H	7.44	7.17	7.38
Cl	9.79	10.18	10.02
H^2O.....	4.96	5.22	5.24

Le chloroplatinate a été préparé au moyen du quinate (voir plus loin), du sulfate (III, IV)

et de l'alcaloïde acide (V), et analysé à l'état sec. L'eau de cristallisation a été déterminée entre 120 et 130° centigrades (1).

I. 0gr.319 ont donné, à 130 degrés, 0.0067 H^2O, et par la combustion, 0.3705 CO^2, 0.105 H^2O et 0.0867 Pt.

II. 0gr.298 ont donné, entre 120 et 130 degrés, 0.0068 H^2O.

III. 0gr.4924 ont donné, à 130 degrés, 0.0114 H^2O et, par la combustion, 0.568 CO^2, 0.152 H^2O et 0.1335 Pt.

IV. 0gr.4300 ont donné, entre 120 et 130 degrés, 0.0115 H^2O, et par la combustion, 0.1165 Pt.

V. 0gr.7945 ont donné, de 120 à 130 degrés, 0.0187 H^2O et, par la combustion, 0.2140 Pt.

	Calculé pour	
	$C^{20}H^{24}Az^2O.PtCl^6H^2 + H^2O.$	$C^{19}H^{22}Az^2O.PtCl^6H^2 + H^2O.$
C	32.50	31.47
H	3.52	3.31
Pt	26.73	27.25
H^2O	2.43	2.48

	Trouvé.				
	I	II	III	IV	V
C	31.67	.....	31.46	.....	.....
H	3.62	.....	3.42	.....	.....
Pt	27.17	26.79	27.11	27.09	21.93
H^2O	2.10	2.27	2.31	2.67	2.35

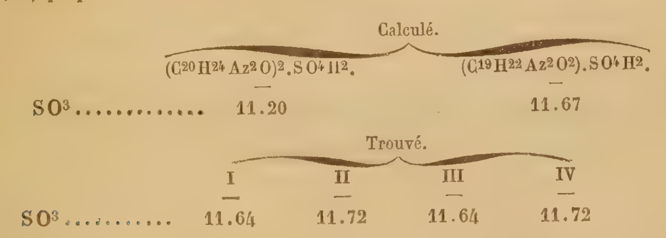
Le sulfate neutre a été préparé sous forme de magnifiques aiguilles brillantes ayant jusqu'à 80 millimètres de longueur. Le sel ayant été déshydraté à 100 degrés, on a obtenu :

I. 1gr.019 de substance, 0.3455 SO^4Ba.
Après une nouvelle cristallisation dans l'eau.

II. 1gr.3735 de substance, 0.469 SO^4Ba.
Après deux cristallisations dans l'eau.

III. 1gr.103 de substance, 0.374 SO^4Ba.

IV. 0gr.402, préparés avec le sulfate de quinidine de Koch, 0.1373 SO^4Ba.



	Calculé.	
	$(C^{20}H^{24}Az^2O)^2.SO^4H^2.$	$(C^{19}H^{22}Az^2O^2).SO^4H^2.$
SO^3	11.20	11.67

	Trouvé.			
	I	II	III	IV
SO^3	11.64	11.72	11.64	11.72

Ces résultats militent en faveur de la seconde formule. De plus, ainsi que je le montrerai dans un autre travail, lorsqu'on traite la cinchonidine d'une certaine façon par l'acide chlorhydrique, elle se transforme, sans production de chlorure de méthyle, en apocinchonidine bien cristallisée $C^{19}H^{22}Az^2O$, que l'on peut aussi, dans les mêmes conditions, obtenir avec l'homocinchonidine. Il ne saurait donc y avoir de doute que la véritable formule de la cinchonidine est $C^{19}H^{22}Az^2O$, ainsi qu'on l'avait présumé.

Après les détails qui précèdent, je demande la permission de présenter mes observa-

(1) Skraup et Vortmann (*Annalen der Chemie*), t. CXCVII, p. 230) me font dire que, séché à 100 degrés ce sel renferme encore 1 molécule H^2O, qui ne se dégage qu'à 130 degrés. J'ai dit, au contraire (*Ann. d. Ch.*, t. CXXXV, p. 222), « qu'il renferme deux équivalents d'eau, qu'il perd entre 120 et 130 degrés. » J'ajoute que je n'ai pas encore examiné ce que devient ce sel lorsqu'on le chauffe à 100 degrés. Je n'ai donc pu fournir nulle part des données à cet égard.

tions sur la proportion de l'eau de cristallisation dans le sulfate neutre, et sur deux autres sels de l'alcaloïde, qui est l'objet de notre étude.

Le sulfate de cinchonidine neutre, cristallisé *dans l'eau*, contient toujours de l'eau de cristallisation, qui y est retenue avec une force inégale, suivant la nature des cristaux. Dans la règle, on obtient le sel d'une solution modérément concentrée avec 6 molécules H^2O.

Si la cristallisation est gênée, il forme des aiguilles minces, qui tombent assez rapidement en efflorescence. Un tel sulfate, qui avait été étalé entre des feuilles de papier buvard, à 25 degrés environ, et qui, au bout de huit heures, était parfaitement sec au toucher, contenait 13.32 pour 100 d'eau de cristallisation (Calculé 13.60 pour 100 pour 6 molécules H^2O). Dix-huit heures plus tard, les cristaux étaient tombés dans un état d'efflorescence très-prononcé, et ne contenaient plus que 12.26 pour 100 d'eau de cristallisation. Le sel ayant été exposé, en couche très-mince, pendant quatre-vingt-quatre heures, à une température d'environ 30 degrés, n'avait plus que 4.84 pour 100 = 2 molécules H^2O. C'est la plus petite proportion d'eau que le sulfate, cristallisé en aiguilles fines, puisse encore retenir après son efflorescence à l'air.

La même combinaison, on le sait, peut aussi s'obtenir en faisant cristalliser le sulfate dans des quantités déterminées d'alcool, ou bien encore en exposant à l'air humide le sel, séché à 100 degrés.

Lorsque le sulfate peut cristalliser en repos et par grandes quantités, on l'obtient sous forme de longs prismes brillants, qui perdent également 1 molécule d'eau, par une courte exposition à l'air, mais qui, après cela, ne se modifient plus. Dans un cas, par exemple, ces cristaux, après être tombés en efflorescence, renfermaient 11.68 pour 100 d'eau de cristallisation, cinq jours plus tard, 11.63 pour 100, et neuf mois après, 11.58 pour 100. Cette proportion d'eau correspond à une combinaison de la formule :

$$(C^{19}H^{22}Az^2O)^2, SO^4H^2 + 5H^2O$$

qui exige 11.59 pour 100 d'eau de cristallisation.

En dehors de ces combinaisons, il en existe encore une qui cristallise en prismes courts et aigus ; elle est inaltérable à l'air et renferme 3 molécules H^2O. On la retire d'une solution concentrée et chaude.

Quinate de cinchonidine. — On dissout dans l'alcool bouillant poids égaux de cinchonidine et d'acide quinique cristallisé. Par le refroidissement, le sel cristallise en aiguilles brillantes et anhydres, qui se dissolvent, à 15 degrés, dans 93.6 parties d'eau et dans 3.7 parties d'alcool à 97 pour 100.

0gr.3078 de substance séchée à 100 degrés, ont donné 0.732 CO^2 et 0.199 H^2O.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O.C^7H^{12}O^6$.	Trouvé.
C	64.41	64.86
H	6.99	7.18

Salicylate de cinchonidine. — On mélange le chlorhydrate de cinchonidine en solution aqueuse chaude, avec du salicylate d'ammoniaque. On obtient, par le refroidissement, le salicylate de cinchonidine en belles aiguilles incolores, solubles à 18 degrés dans 766 parties d'eau, et composées d'après la formule $C^{19}H^{22}Az^2O.C^7H^6O^3$.

0gr.2895 de substance ont donné 0.1982 de cinchonidine.

	Calculé.	Trouvé.
Cinchonidine	68.46	68.84

HOMOCINCHONIDINE

Dans une communication précédente (1), je n'ai fait que mentionner brièvement l'homo-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2156.

cinchonidine, et pour me réserver, en quelque sorte, la suite de la recherche sur ce sujet, je n'en ai pas indiqué la préparation. Néanmoins, elle fut mise à l'étude par Skraup, qui ne connaissait ni la différence qui existe entre elle et la cinchonidine, ni les caractères qui établissent cette différence, et qui cependant veut avoir trouvé que cet alcaloïde est identique avec la « cinchonidine », que Skraup et Vortmann ont retirée du sulfate de cinchonidine du commerce. Ce résultat ne saurait s'expliquer que par cette circonstance que Skraup et Vortmann étudiaient l'homocinchonidine au lieu de la cinchonidine (1) véritable.

Cet alcaloïde avait été obtenu, il y a déjà longtemps, par Winkler. Il avait d'abord été pris pour de la quinine et ensuite pour de la cinchovatine de Manzini. Plus tard, il passait même pour de l'aricine et on le vendait sous ce nom, bien qu'à cette époque il ne fût pas pur, car, à en juger par les échantillons que nous en possédons, il contenait de la cinchonidine et quelquefois aussi de la quinidine.

Koch prépara cet alcaloïde, en 1854, au moyen de la quinidine du commerce et le nomma cinchonidine, nom que lui donna aussi Kerner en 1862. Par contre, la cinchonidine, étudiée en 1853 par M. Pasteur, ne coïncide pas complétement avec cet alcaloïde, car elle n'en contient qu'un tiers (2).

L'homocinchonidine accompagne la cinchonidine dans beaucoup d'écorces de quinquina, mais sa quantité y est si faible qu'elle ne devient apparente que lorsqu'on traite plusieurs kilogrammes d'écorce. Elle existe au contraire en grande quantité dans l'écorce du *Q. rosulenta* et dans quelques autres dites écorces de Carthage; ces dernières ne proviennent pas du *Q. lancifolia*, qui fournit la véritable écorce de Carthage.

Dans la fabrication de la quinine, l'homocinchonidine passe principalement dans les eaux-mères foncées du sulfate, dans lesquelles elle est empêchée de cristalliser par des matières colorantes.

Dans la préparation du sulfate de cinchonidine (du commerce), convenablement exécutée, l'homocinchonidine reste en grande partie dans les eaux-mères.

Il y a quinze ans (3), j'avais signalé ce fait que, dans certaines conditions, qui alors m'étaient inconnues, on retirait des eaux-mères du sulfate de cinchonidine un sulfate anhydre; je dois admettre aujourd'hui que ce sel ne devait être autre que le sulfate d'homocinchonidine, mêlé peut-être d'une certaine proportion de cinchonidine libre.

Nous avons vu plus haut que, dans la préparation de sulfate de cinchonidine pur, le sulfate d'homocinchonine se trouve principalement dans les premières eaux-mères. Celles-ci étant soutirées, il s'y sépare rapidement un sel caséo-gélatineux. On dissout ce sel dans vingt fois son volume d'eau chaude et, dès que la température est descendue à 35 degrés, on isole les cristaux qui se sont formés. A partir de ce moment, il ne cristallise plus que du sulfate d'homocinchonidine. Il faut répéter la cristalisation de la même manière, jusqu'à ce qu'on ne trouve plus dans les cristaux de prismes brillants, mais seulement des aiguilles d'un blanc mat.

On n'a plus alors qu'à séparer, par le procédé connu, l'alcaloïde du sulfate. On obtient l'alcaloïde à l'état pur en le faisant cristalliser.

Il cristallise, dans l'alcool concentré, sous forme de prismes courts, épais et anhydres, et sous forme de feuillets, dans l'alcool étendu. Il est soluble à 13° centigrades dans 20,5 parties d'alcool à 97 pour 100, à 15 degrés dans 216 parties d'éther ($\delta=0.72$); il se dissout très-facilement dans le chloroforme, il est presque insoluble dans l'eau.

La solution alcoolique possède une réaction basique.

---

(1) En effet, ils croyaient que l'homocinchonidine était facilement soluble dans l'éther, s'appuyant sur une donnée de Koch. Or Koch n'a rien dit sur la propriété de cet alcaloïde par rapport à l'éther; il n'a parlé que de la β-*quinine* (*cinchonine*) sous ce rapport, et les deux chimistes ont fait une confusion.

(2) Le reste était de la quinidine de Winkler.

(3) *Annalen der Chemie*, t. CXXXV, p. 339.

Pour $p = 2$, lorsque l'alcool est de 97 pour 100 et $t = 15$ degrés, on trouve $[\alpha]_D = -107°.3$ (1), tandis que la solution chloroformique donne pour $p = 4$, $[\alpha]_D = -70°.0$.

En solution acide, il a un pouvoir rotatif notable moindre, que la cinchonidine. Ainsi par exemple, dans l'eau + 3 molécules HCl, on a trouvé, à 15 degrés, pour $p = 5$, $[\alpha]_D = -167°9$.

L'homocinchonidine fond à 205 ou 206 degrés (non corrigé); il forme un flux incolore, qui, par le refroidissement, se solidifie en cristaux rayonnés.

Sa solution dans un excès d'acide sulfurique étendu n'est pas fluorescente. Sa solution alcaline n'est pas colorée par le mélange avec du chlore suivi d'une addition d'ammoniaque.

Sa composition correspond à la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$.

I. 0gr.2755 de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.7830 CO^2 et 0.1925 H^2O.
II. 0gr.2898 — — — 0.8225 CO^2 et 0.2040 H^2O.
III. 0gr.2530 — — — 0.7185 CO^2 et 0.1750 H^2O.

	Calculé.	Trouvé. I	II	III
C	77.55	77.51	77.40	77.44
H	7.48	7.76	7.78	7.68

L'homocinchonidine forme, avec les acides, des sels bien définis, parmi lesquels les suivants ont été examinés plus particulièrement.

Le *chlorhydrate neutre d'homocinchonidine*, en solution aqueuse étendue, cristallise en octaèdres rhombiques, dont la forme paraît être identique avec celle des cristaux du chlorhydrate de cinchonidine. Il ne perd pas de son eau de cristallisation à 100 degrés, mais entre 120 et 130 degrés il devient anhydre.

0gr.4567 ont donné à 130 degrés 0.0254 H^2O
1gr.0085 — — 0.0519 H^2O et ensuite 0.411 AgCl

	Calculé. $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl + H^2O$	Trouvé. I	II
Cl	10.18	.....	10.08
H^2O	5.16	5.55	5.14

En concentrant suffisamment la solution aqueuse du chlorhydrate, le sel cristallise sous forme d'aiguilles incolores de la composition $C^{19}H^{22}Az^2O.HCl + 2H^2O$).

Additionnés d'eau, ces cristaux se transforment lentement en la combinaison renfermant moins d'eau de cristallisation.

Le *sel de platine* a été obtenu en précipitant la solution acide du chlorhydrate, du sulfate ou de la base libre; il se présente sous la forme d'une poudre cristallisée de couleur orangée, qui, analysée à l'état α^{ee}, a fourni les résultats suivants :

I. 0gr.845 ont donné à 120° centigrades, 0.0205 H^2O et, par la combustion, 0.2305 Pt.
II. 0gr.7088 — — 0.0150 H^2O — 0.1926 Pt.
III. 0gr.7784 — — 0.0197 H^2O — 0.2120 Pt.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O.PtCl^6H^2 + H^2O$.	Trouvé. I	II	III
Pt	27.25	27.28	27.17	27.23
H^2O	2.48	2.42	2.11	2.53

(1) Dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2156, une erreur typographique, sans doute, a fait mettre $(\alpha)_D = -109°.34$, probablement pour $(\alpha)_D = -107°.25$. — Pour la cinchovaline (*Annalen der Chemie*, t. CLXXXI, p. 65), j'ai trouvé $(\alpha)_D = -107°.25$.

Iodhydrate d'homocinchonidine neutre. — Ce sel s'obtient en mélangeant la solution chaude du sulfate avec du rhodanure de potassium. Il cristallise en prismes anhydres, généralement groupés en faisceaux.

0gr.541 de substance ont donné 0.4486 d'homocinchonidine.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O.CAzSH$.	Trouvé.
Homocinchonidine	83.28	82.93

Nitrate d'homocinchonidine. — On le prépare en saturant la base par l'acide nitrique. C'est un sel granuleux, cristallisé en prismes courts, dont la composition est représentée par la formule $C^{19}H^{22}Az^2O, AzO^3H + H^2O$.

0gr.4513 de substance sèche ont donné à 100 degrés 0.0228 H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
H^2O	4.84	5.04

Tartratre d'homocinchonidine. — On le prépare en précipitant à chaud, par une solution de sel de seignette, la solution aqueuse du sulfate. On obtient des aiguilles incolores solubles, à 100 degrés, dans 1280 parties d'eau ou dans 1330 parties, si l'on se rapporte au sel anhydre.

Ce sel renferme 2 molécules d'eau de cristallisation, dont il perd la moitié à l'air sec.

0gr.6735 de substance ont donné à 130 degrés 0.031 H^2O.

	Calculé pour $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2.C^4H^6O^6 + 2H^2O$.	Trouvé.
$2H^2O$	4.65	4.60

Hyposulfite neutre d'homocinchonidine. — Pour le préparer, on mélange à chaud la solution aqueuse du chlorhydrate avec une solution d'hyposulfite de soude. Il cristallise en longues aiguilles incolores, qui se dissolvent à 13 degrés, dans 199 parties d'eau. Dans l'air sec, il perd la moitié environ de son eau de cristallisation, et devient en même temps très-électrique.

0gr.5175 de substance très-peu altérée ont donné à 100 degrés 0.0195 H^2O.

	Calculé pour $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2.S^2O^3H^2 + 2H^2O$.	Trouvé.
$2H^2O$	4.88	3.77

Le *sulfate neutre d'homocinchonidine* cristallise dans l'eau chaude en aiguilles blanches, qui généralement sont si fines, que la masse paraît caséeuse ou gélatiniforme. Lorsqu'on renverse le vase où s'opère la cristallisation, on en voit tomber le contenu sous forme d'une seule masse cohérente et tremblotante, qui, desséchée à 30 degrés, prend une consistance cornée.

En faisant cristalliser plusieurs kilogrammes de substance à la fois et retirant la solution dès que la température descend à 40 degrés environ, on obtient la portion de sulfate qui a cristallisée jusqu'à ce moment, sous forme d'aiguilles mieux développées.

1gr.346 de ces aiguilles, qui étaient sèches au toucher, tandis que le papier buvard, sur lequel elles étaient étendues, était sensiblement humide, ont donné à 100 degrés, 0,1705 H^2O = 12.86 pour 100. La combinaison $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2, SO^4H^2 + 6H^2O$, exige 13.6 pour 100 H^2O.

Sous cette forme plus compacte le sulfate perd facilement son eau de cristallisation jusqu'à la dernière trace. Cette perte est encore plus rapide, lorsque le sel est cristallisé en aiguilles fines, forme sous laquelle on l'obtient le plus généralement. Dans ce cas, il suffit de quelques heures pour obtenir un produit ne renfermant plus que des traces d'eau de cristallisation.

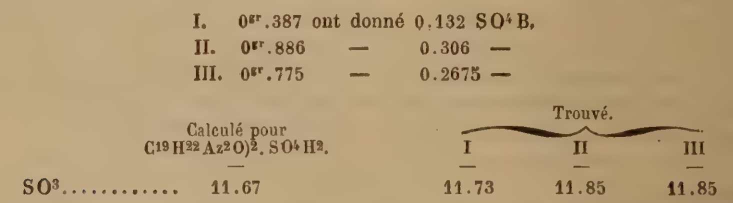
De même, le sel desséché à 100 degrés, étant exposé à l'air humide, n'absorbe que des traces d'eau.

Ce sont là des propriétés que je n'avais jamais observées dans le sulfate de cinchonidine cristallisé dans des conditions absolument semblables.

Dans le chloroforme le sulfate d'homocinchonidine se boursoufle en une masse semblable à de la gélatine, qui ne paraît être autre chose qu'une combinaison du sulfate anhydre avec du chloroforme. A l'air, cependant, le chloroforme de cette masse se volatilise entièrement.

Lorsqu'on dissout le sulfate d'homocinchonidine dans 50 parties d'eau chaude, il cristallise par le refroidissement sous forme de fines aiguilles blanches groupées concentriquement. Si la solution est plus concentrée, le sulfate se solidifie en une masse compacte qui, après dessiccation, forme des morceaux semblables à de la magnésie. C'est dans cet état, le plus souvent, que le sulfate d'homocinchonidine est livré au commerce.

Le sel desséché à 100 degrés a été analysé :



I.	$0^{gr}.387$ ont donné	0.132	SO^4B.
II.	$0^{gr}.886$ —	0.306	—
III.	$0^{gr}.775$ —	0.2675	—

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O)^2.SO^4H^2$.	Trouvé. I	II	III
SO^3............	11.67	11.73	11.85	11.85

Le sulfate d'homocinchonidine en solution acide agit avec beaucoup moins d'énergie sur le plan de la lumière polarisée que le sel de cinchonidine correspondant.

En employant 2 grammes de sel anhydre pour 25 centimètres cubes de solution (20 centimètres cubes de solution normale, 5 centimètres cubes eau), on trouve, pour $l = 220$ et $t = 15$, $\alpha = -24°.280$, donc $(\alpha)_D = -137°.96$; tandis que le sulfate de cinchonidine donne, dans des conditions exactement semblables, $\alpha = -25°.664$, donc $(\alpha)_D = -146°.38$.

Phénylsulfate neutre d'homocinchonidine. — En ajoutant une solution d'acide phénique à une solution aqueuse chaude de sulfate d'homocinchonidine, il se sépare de belles aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

$0^{gr}.543$ de substance sèche ont donné à 120 degrés 0.055 H^2O et ensuite 0.1505 SO^4Ba.

	Calculé pour $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2C^6H^6O.SO^3 + 5H^2O$.	Trouvé.
SO^3............	9.28	9.51
$5H^2O$..........	10.44	10.15

Sulfate acide d'homocinchonidine. — Il cristallise en prismes incolores solubles dans l'eau. Lorsqu'on fait fondre ces cristaux, l'alcaloïde se change en une substance semblable à la cinchonidine, que je suis encore en voie d'étudier.

Quinate d'homocinchonidine. — On dissout des quantités équivalentes d'acide quinique cristallisé et d'alcaloïde dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement le quinate cristallise en aiguilles d'un blanc mat anhydre solubles à 15 degrés, dans 3.7 parties d'alcool à 97 pour 100, et dans 90 parties d'eau.

$0^{gr}.749$ de substance sèche ont donné 0.4508 d'homocinchonidine.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O.C^7H^{12}O^6$.	Trouvé.
Homocinchonidine............	60.49	60.45

Tels sont les résultats de mes recherches sur l'homocinchonidine. Si j'ajoute que je n'ai pu réussir, en aucune façon, à changer l'homocinchonidine en cinchonidine, ni celle-ci en homocinchonidine, bien que les expériences aient été exécutées dans les conditions les plus variées, il ne pourra plus subsister de doute que les deux alcaloïdes sont différents l'un de l'autre.

SUR LA CINCHONINE (1)

Par M. O. Hesse.

Conformément aux données de Gerhardt et de Hlasiwetz, j'avais cru autrefois pouvoir adopter pour la cinchonine la formule $C^{20}H^{24}Az^2O$, qui avait pour elle, d'une part, la proportion de carbone d'un grand nombre de cinchonines de provenance diverse, et, d'autre part, la proportion de platine dans les sels de platine correspondants, sans parler des résultats que j'avais obtenus par l'analyse d'autres combinaisons de cet alcaloïde. Dans la suite de ma recherche sur ce sujet, j'ai trouvé que les eaux-mères du sulfate de cinchonine contenaient une substance dont la composition correspondait exactement à la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$, que Skraup a donnée à la cinchonine. Cependant, je ne pouvais pendant longtemps encore me déclarer pour l'exactitude de cette formule, en tant que s'appliquant à l'ancienne cinchonine. Ce qui m'en empêchait, c'était surtout cette circonstance que, d'une solution aqueuse modérément étendue du chlorhydrate, on avait retiré ce sel sous deux formes différentes et parfaitement définies, dont l'une était un sel de platine avec une proportion de platine plus élevée, et dont l'autre en était un avec une proportion de platine moindre (2).

	Calculé pour		Trouvé.					
	$C^{20}H^{24}Az^2O$.	$C^{19}H^{22}Az^2O$.	I	II	III	IV	V	VI
C.......	77.92	77.55	77.83	77.93	77.86	78.17	78.23	78.03
H.........	7.79	7.48	7.52	7.64	7.78	7.56	7.52	7.57

Je me suis convaincu depuis que ces deux formes étaient dues à des circonstances purement accidentelles et que la quantité inférieure de platine, dans le sel obtenu au moyen du chlorhydrate cristallisé en longues aiguilles, était également un fait exceptionnel. Dès lors devaient disparaître les motifs qui avaient fait admettre l'existence de deux corps $C^{20}H^{24}Az^2O$ et $C^{19}H^{22}Az^2O$, qu'on a voulu distinguer sous les noms de *cinchonine* et *d'homocinchonine*.

L'alcaloïde (3) qui a servi à mes analyses a été préparé, par le procédé ordinaire, avec les premiers cristaux de grandes quantités (de 20 à 30 kilogrammes) de sulfate (I) et de chlorhydrate (II), et aussi avec un bisulfate en beaux cristaux (III) :

(1) Extrait des *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 211, 11 novembre 1880.

(2) Les résultats d'un grand nombre d'analyses ont été communiquées dans les *Berichte*, etc., t. XI, p. 1520; mais des fautes typographiques ont été commises; elles ont été rectifiées immédiatement après (t. XI, p. 2433). Il est probable que cette rectification a échappé à Skraup. Car ce n'est qu'ainsi qu'on peut s'expliquer l'affirmation de ce chimiste (*Jahresbericht Chemie*, 1878, p. 889), que j'avais moi-même trouvé plus de carbone que n'exige la formule $C^{20}H^{24}Az^2O$. Mes résultats s'accordent, au contraire, avec cette formule. Je reproduis ci-après ces données, en les accompagnant de la désignation de la substance correspondante :

I et II, obtenus à des époques différentes au moyen du sulfate du commerce; III, au moyen du *C. rosulenta*, première cristallisation (la seconde a donné des nombres s'accordant avec la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$); IV et V, au moyen du *C. succirubra*, sous forme de chlorhydrate, première cristallisation; VI, *idem*, deuxième cristallisation.

(1) D'après mes expériences, le point de fusion de la cinchonine n'est pas constant; il varie avec le temps pendant lequel on la chauffe. Chauffée lentement, elle fond déjà à 236 degrés. En même temps, elle prend une couleur foncée et se décompose. En chauffant rapidement, on a observé des températures de 248 à 252° centigrades (non corrigé). D'après Skraup, l'alcaloïde fonderait exactement à 260 degrés (non corrigé); d'après Claus et Buchler, à 253 degrés.

I.	$0^{gr}.300$ de substance ont donné	$0.8545\ CO^2$	et $0.207\ H^2O$.
II.	$0^{gr}.2277$ —	0.647 —	et 0.157 —
III.	$0^{gr}.300$ —	0.8535 —	et 0.2075 —

Tous les résultats conduisent à la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$.

	Calculé.	Trouvé. I	II	III
C..........	77.55	77.68	77.54	77.59
H..........	7.48	7.66	7.66	7.68

Sel de platine. — La cinchonine a une grande tendance à former avec le bichlorure de platine un sel basique. Il en résulte que si le bichlorure employé est complétement exempt d'acide, ou si, avant de précipiter, on ajoute une quantité d'acide insuffisante, on obtiendra, en présence d'un excès de cinchonine, le sel de platine avec moins de platine que n'indique le calcul d'après la formule $C^{19}H^{22}Az^2O, PtCl^6H^2$. C'est sans doute en raison de la composition de ce chloroplatinate impur, que plusieurs ont trouvé pour la cinchonine la formule $C^{20}H^{24}Az^2O$.

En mélangeant la solution aqueuse du chlorhydrate, non acidulée, avec de petites quantités de solution de platine aussi affranchie d'acide que possible, on obtient un dépôt de flocons jaunes qui sont formés essentiellement par du sel basique de platine.

$0^{gr}.3435$ de substance, desséchée à l'air, ont donné, à 110° centigrades, 0.0085, et, par la combustion, 0.0725 Pt.

De ces nombres, je déduis la formule $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2, PtCl^6H^2 + 2H^2O$, mettant la différence par rapport aux résultats du calcul sur le compte du chloroplatinate normal qui était mêlé au sel basique (et que l'on pourrait distinctement reconnaître à sa forme cristalline).

	Calculé.	Trouvé.
H..........	19.04	21.07
$2H^2O$.......	3.47	2.55

Au contraire, dans une solution acide renfermant 3 molécules d'acide chlorhydrique pour 1 molécule de cinchonine, on obtient toujours le chloroplatinate normal. Ce sel forme des aiguilles d'un rouge orangé, groupés concentriquement; leur éclat se ternit rapidement à l'air, en même temps qu'elles perdent de leur eau de cristallisation. Le sel intact ne paraît pas contenir plus d'une molécule d'eau de cristallisation; lorsqu'il est tombé en efflorescence, on n'y trouve que $^1/_2\ H^2O$ (1.2 pour 100). L'analyse a été faite avec de la substance desséchée à 120 degrés.

A. Préparé au moyen du sulfate.

I. $0^{gr}.7725$ ont donné, par la combustion, 0.2150 Pt
II. $0^{gr}.6820$ — 0.1890 —

B. Précipité partiellement du chlorhydrate cristallisé en longues aiguilles.

a. *Premier précipité.*

III. $0^{gr}.3365$ ont donné 0.094 Pt.
IV. $0^{gr}.3662$ — 0.433 CO^2, 0.115 H^2O et 0.1025 Pt.

b. *Deuxième précipité.*

V. $0^{gr}.1945$ ont donné 0.0539 Pt.

C. Préparé au moyen du chlorhydrate cristallisé en aiguilles courtes.

VI. $0^{gr}.334$ ont donné 0.093 Pt.
VII. $0^{gr}.344$ — 0.096 —

D. Préparé au moyen du bisulfate.

VIII. 0gr.449 ont donné 0.1255 Pt.

Ces résultats ne s'accordent qu'avec la formule $C^{19}H^{22}Az^2O, PtCl^6H^2$.

	Calculé.	Trouvé. I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Pt.........	27.94	27.83	27.71	27.93	27.99	27.71	27.81	27.90	27.95
C..........	32.27	.....	.....	.....	32.25	.....	.....	.....	.....
H.........	3.39	.....	.....	.....	3.48	.....	.....	.....	.....

Sulfate neutre. — De même que pour le chloroplatinate, il m'a été impossible de découvrir dans le sulfate neutre aucune différence de composition, le sel provînt-il de telle ou telle fraction et fût-il cristallisé en aiguilles longues ou courtes. L'analyse n'a fourni que des résultats concordants avec la formule $(C^{19}H^{22}Az^2O)^2.SO^4H^2 + 2H^2O$.

0gr.6938 ont donné, à 100° centigrades, 0.035 H^2 et 0.224 SO^4Ba.

	Calculé.	Trouvé.
SO^3.......	11.08	11.08
$2H^2O$.....	4.98	5.04

Sulfate acide. — Ce sel avait déjà été obtenu par Baup, en dissolvant la cinchonine dans son poids moléculaire d'acide sulfurique. Cette solution étant évaporée très-lentement, le résidu ne cristallise pas toujours immédiatement, mais reste quelquefois sirupeux pendant longtemps, souvent pendant plusieurs mois. Il suffit, au contraire, d'introduire dans la masse, en apparence incristallisable, un cristal de disulfate, pour que la cristallisation ait lieu aussitôt. Un fait surprenant, c'est que le sel, une fois obtenu à l'état solide, cristallise très-facilement dans l'eau, et cela en formant soit des pyramides doubles, soit de très-beaux prismes. Ces derniers, contrairement à l'assertion de Kerner (1), ne sont pas biréfringents.

0gr.5215 de substance desséchée à l'air ont donné, à 110 degrés, 0.0625 H^2O et 0.274 SO^4Ba.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}Az^2O, SO^4H^2 + 3H^2O$.	Trouvé.
SO^3........	17.94	18.02
$3H^2O$......	12.10	11.98

L'alcaloïde possède, à l'état de cette combinaison, un pouvoir rotatoire plus grand que lorsqu'il est simplement dissous dans l'acide sulfurique.

DOSAGE DU SULFATE DE CINCHONIDINE DANS LE SULFATE DE QUININE

DU COMMERCE PAR VOIE OPTIQUE

Par M. O. Hesse (2).

De tous les alcaloïdes qui accompagnent la quinine dans les diverses écorces, la cinchonidine et l'homocinchonidine sont les seules qui aient de l'influence sur la qualité du sulfate de quinine, dans la mesure qu'elles cristallisent ensemble avec lui. Heureusement, l'homocinchonidine n'est contenue, dans les écorces dites *de fabrique*, qu'en proportion très-petite, et, dans les premières eaux-mères du sulfate, elle est empêchée de cristalliser par la présence de matières colorantes; de sorte que le sulfate de quinine ne peut guère

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 151.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 217, novembre 1880.

contenir plus de 1 pour 100 de sulfate d'homocinchonidine. Il n'en est pas de même de la cinchonidine. Cet alcaloïde se trouve souvent en quantité notable dans les écorces, et son sulfate cristallise avec le sulfate de quinine, qu'il y ait ou non des matières colorantes. Ce n'est que par des cristallisations répétées dans l'eau que l'on parvient à écarter le sulfate de cinchonidine. Or, dans la fabrication industrielle, ces cristallisations ne sont poussées que juste assez pour que le produit soit en état de supporter l'épreuve de certaines méthodes d'essai, qui, on le sait, y laissent toujours une plus ou moins grande quantité de cinchonidine.

Dans cet état de choses, il est donc désirable de pouvoir doser quantitativement la cinchonidine ou son sulfate.

Le meilleur moyen d'atteindre le but est de recourir à mon procédé optique que, depuis longtemps déjà, j'emploie pour l'essai du sulfate de quinine (1), et que, pour le rendre accessible à l'usage général, je n'ai eu qu'à perfectionner en quelques points.

Mes expériences relatives à ce sujet ont été exécutées avec le polaristrobomètre de Wild, à la température de 15° centigrades, que l'on a pu maintenir constante pendant la durée de l'expérience, à l'aide d'un tube enveloppe de 220 millimètres de longueur (2). La source de lumière était la flamme du sel marin.

La solution à examiner a été préparée ainsi :

Dans un ballon de 25 centimètres cubes, on introduisit une quantité de sulfate correspondant à 2 grammes de sel anhydre; on ajouta 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et on remplit jusqu'au trait avec de l'eau à 15 degrés. On agita le ballon pour en bien mêler le contenu et l'on filtra directement dans le tube-enveloppe, afin d'éloigner les poussières, particules de papier, etc.

Pour les sulfates de quinine et de cinchonidine purs, on a pris la valeur de l'angle de rotation d'après la moyenne de 60 lectures; pour leurs mélanges, on s'est contenté de 12 à 20 lectures (3).

Désignons par α l'angle de rotation du sulfate de quinine anhydre dans les conditions précitées, par β celui du sulfate de cinchonidine anhydre, et soit γ l'angle de rotation du mélange des deux sulfates en expérience.

En représentant par x la quantité du premier sulfate dans l'unité de mesure, et par y celle du sulfate de cinchonine, on trouve, pour la proportion de ce dernier sel :

$$(1) \qquad y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha - \beta}$$

En partant, au contraire, du pouvoir rotatoire, que nous désignerons par a, pour le sel de quinine, par b, pour le sel de cinchonidine, et par c, pour leur mélange, la proportion du sulfate de cinchonidine s'obtient par la formule :

---

(2) *Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 154.

(2) Comparer Landolt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 905. — Tallens, *idem*, t. IX, p. 1533.

(3) On obtient du sulfate de quinine pur, en faisant cristalliser le sulfate du commerce dans 30 fois son poids d'eau bouillante. Il est bon d'ajouter à la solution de l'acide sulfurique étendu en quantité telle que la liqueur soit également indifférente à la couleur rouge et bleue du papier imprégné de teinture de tournesol. Lorsque la cristallisation est achevée, on réunit les cristaux sur un filtre, puis on les lave avec un peu d'eau froide et on les dessèche à l'air entre des feuilles de papier buvard. Toutefois, cette purification ne réussit que si le sulfate a supporté mon essai par l'éther (*Archiv für Pharmacie*, t. CCXIII, p. 490). En cas contraire, la manipulation précédente doit être répétée. Dans la règle, deux cristallisations suffisent.

On reconnaît que le sulfate de quinine est parfaitement pur lorsque, par une nouvelle cristallisation, son pouvoir rotatoire n'est pas changé. On peut aussi procéder de la manière suivante :

Après le séchage préalable à 100 degrés, on fait macérer $0^{gr}.5$ du sel dans 10 centimètres cubes d'eau à 60 degrés; on laisse refroidir et l'on filtre. On ajoute à la liqueur filtrée quelques gouttes de solution de chlorhydrate d'ammoniaque et on agite avec 1 ou 2 centimètres cubes d'éther. Si le sulfate est complètement exempte de cinchonidine, l'éther, en s'évaporant, laissera un résidu amorphe. La moindre quantité de cinchonidine est trahie par la formation de cristaux.

$$(2) \qquad y = \frac{a - c}{a - b}$$

Mon expérience a donné $\alpha = -40°.309$, c'est-à-dire qu'une dissolution de 2 grammes de sulfate de quinine anhydre dans 25 centimètres cubes d'acide [10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, 15 centimètres cubes d'eau (1)] fait, à 15 degrés, dans une couche de 220 millimètres, dévier le plan de polarisation de la lumière du sodium de 40°.309 à gauche. Pour le sulfate de cinchonidine, on a trouvé d'une manière analogue $\beta = -26°.598$.

Au moyen de ces valeurs, on calcule la quantité de sulfate de cinchonidine dans un mélange de ce sel et de sulfate de quinine.

1° En introduisant dans la formule précédente l'angle de rotation correspondant γ, on a :

$$y = \frac{40.309 - \gamma}{13.711}$$

2° En y introduisant le pouvoir rotatoire c, on a :

$$y = \frac{229.03 - c}{77.9}$$

L'exactitude de ces formules a été vérifiée par les expériences suivantes :

100 parties de sulfate de quinine renfermaient :

Sulfate de cinchonidine.	γ	c	Trouvé.	Différence.
1.10	40.162	228.19	1.08	— 0.02
5.01	39.592	224.94	5.22	+ 0.21
10.81	38.807	220.49	10.95	+ 0.14
18.21	37.796	214.75	18.32	+ 0.11
28.60	36.422	206.94	28.28	— 0.32
64.01	31.543	179.20	63.93	— 0.08
91.02	27.831	158.18	90.93	— 0.09

L'utilité pratique de cette méthode se trouve ainsi démontrée. Cette méthode est applicable à tout sulfate de quinine qui supporte les épreuves 1 et 2 que j'avais indiquées autrefois pour l'essai du sulfate de quinidine (sulfate de cinchonidine), et qui peuvent servir aussi pour essayer le sulfate de quinine du commerce.

D'après mes expériences, faites jusqu'à présent, je dois admettre que tout sulfate de quinine original pourra supporter ces épreuves, et, par conséquent, pourra être soumis à l'essai optique.

Les épreuves précitées ne tiennent pas compte de l'homocinchonidine. La quantité en laquelle elle est mélangée, nous l'avons déjà dit, est très-petite. Dans l'essai optique, on la calcule à l'état de sulfate de cinchonidine. Le pouvoir optique du sulfate d'homocinchonidine n'est pas tout à fait le même que celui du sulfate de cinchonidine; mais l'erreur commise en négligeant cette différence est si petite qu'elle n'influe que sur la seconde décimale.

Le sulfate de cinchonidine n'existe pas dans le sulfate de quinine à l'état anhydre. Au commencement, du moins, il cristallise avec 6 molécules H^2O. Cette combinaison perd vite un peu de son eau et se change en la combinaison plus stable qui renferme 5 molécules H^2O. Aussi ai-je cru devoir rapporter le calcul à ce dernier produit.

(1) D'après Rozsnyay [*Étude sur les alcaloïdes du quinquina* (en allemand). Arad.], les acides seraient sans influence sur le pouvoir rotatoire des alcaloïdes. Je me permettrai de prouver l'inexactitude de cette assertion en citant ce fait que, tandis que le sulfate de quinine, dans les circonstances indiquées, dévie le plan de la lumière polarisée de 40°.309 à gauche; avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal la déviation n'est plus que de 39°.095. Le pouvoir rotatoire est donc influencé par la quantité d'acide en présence.

On trouve ainsi la proportion de sulfate de cinchonidine dans 100 parties de sulfate de quinine :

1° En introduisant dans la formule l'angle de rotation :

$$y = (40.309 - \gamma) \times 8.250$$

2° En y introduisant le pouvoir rotatoire :

$$y = (229.03 - c) \times 1.452 \quad (1)$$

Des sulfates de quinine de différente provenance, analysés par ce procédé, ont donné les résultats suivants :

Désignation.	γ	c	Sulfate de cinchonidine.
A. *a.*	40.176	228.27	1.10
b.	40.074	227.69	1.93
c.	40.033	227.46	2.27
B.	40.126	227.94	1.50
C.	40.077	227.71	1.90
D.	39.002	221.60	10.78
E.	39.137	222.37	9.66
F. *a.*	39.100	222.16	9.97
b.	39.209	222.72	9.07
c.	38.730	220.06	13.02
d.	38.743	220.19	12.92 (2)

LA QUESTION DES ROSANILINES

Par M. J. A. Pabst.

Les couleurs dérivées du goudron de houille, dès leur origine, se sont posées comme un problème pour les savants en même temps qu'elles passionnaient les industriels. Nées de l'idée prématurée de créer, par les résidus des végétaux antédiluviens, des matières colorantes analogues à celles des végétaux contemporains, elles ont successivement lassé la sagacité de plusieurs chimistes, et l'on peut dire que, pour la plupart, leur mode de formation, et, par suite, leur constitution, sont encore mal connus. On divise aujourd'hui ces matières en quatre groupes : les rosanilines, les phtaléines, les dérivés de l'anthracène et la série azoïque. Dans cet article nous nous bornerons à étudier la question des rosanilines.

Que faut-il entendre par le groupe des rosanilines? D'après les travaux de MM. Hofmann, Kékulé, Ch. Girard et de Laire, quand on oxydait, à l'aide de réactifs appropriés, l'aniline commerciale, qui à cette époque renfermait l'aniline, les toluidines et une petite proportion des xylidines et de leurs homologues, on obtenait surtout quatre matières colorantes :

La violaniline, à laquelle ils attribuaient la formule $C^{18}H^{15}Az^3$
La mauvaniline — — $C^{19}H^{17}Az^3$
La rosaniline — — $C^{20}H^{19}Az^3$
La chrysaniline — — $C^{21}H^{21}Az^3$

(1) Il est intéressant de noter que, parmi ces sulfates, ceux de A à *c* ont supporté mon essai par l'éther. A *c*, toutefois, ne l'a supporté que dans une faible mesure. Au contraire, les sulfates de D à F, soumis au même essai, ont donné aussitôt un fort précipité de cristaux de cinchonidine. Le produit F, dont la qualité avait été estimée d'après l'essai de Kerner, supporta aussi le mien. Voir, pour plus de détails, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, livr. 14.

(2) Lorsque la longueur de la couche est plus grande ou plus petite que 220 millimètres, la formule (1) ne peut plus servir. La formule (2) est applicable toujours parce que la longueur est éliminée du pouvoir) rotatoire.

La violaniline était considérée comme la triphénylène-triamine $(C^6H^4)^3(AzH)^3$; elle s'obtenait en chauffant l'arséniate d'aniline pur. Elle teint les fibres animales en violet bleuâtre ; elle devient bleue par l'addition d'acide sulfurique concentré ; quand on la soumet à une chaleur élevée, elle perd de l'ammoniaque et se transforme en triphénylène-diamine, $C^{18}H^{12}Az^2$ ou $(C^6H^4)^3Az^2$, bleue (bleu marine).

La mauvaniline était la diphénylène-crésylène-triamine, $(C^6H^4)^2(C^7H^6)(AzH)^3$. Elle s'obtenait chaque fois qu'on oxydait un mélange d'aniline et de toluidine. Elle teint les fibres animales en rouge violacé, couleur de mauve (de là son nom), et forme surtout des sels monoacides.

La rosaniline était la phénylène-dicrésylène-triamine, $(C^6H^4)(C^7H^6)^2(AzH)^3$. On l'obtenait : 1° en oxydant par l'acide arsénique un mélange d'aniline et de toluidine ; 2° en chauffant avec du bichlorure d'étain l'aniline, soit mélangée de toluidine, soit même pure, ainsi que je l'ai montré avec M. Ch. Girard ; mais il est à remarquer que l'acide arsénique ne donne de rosaniline, ni avec l'aniline pure, ni avec la paratoluidine cristallisée pure. La rosaniline teint les fibres animales en rouge pourpre, et forme des sels monoacides stables, des sels diacides et triacides instables et décomposés par l'eau.

Enfin, la chrysaniline ou chrysotoluidine était la tricrésylène-triamine $(C^7H^6)^3(AzH)^3$. Elle s'obtenait en oxydant un sel de toluidine cristallisée, au moyen de l'acide arsénique ou du bichlorure d'étain. Elle teint les fibres en jaune orangé, et forme des sels monoacides et triacides.

Ces quatre corps avaient comme caractère commun : 1° de fixer deux atomes d'hydrogène en donnant des leucodérivés incolores, dont la leucaniline, dérivée de la rosaniline, et ayant pour formule $C^{20}H^{21}Az^3$, est la seule bien étudiée ; 2° de donner, par les iodures alcooliques ou les amines, des dérivés substitués, sans pouvoir prendre plus de trois radicaux alcooliques ou aromatiques dans la base, se comportant par conséquent comme des triamines secondaires ; 3° enfin de former, avec les acides, des sels monoacides stables, les autres sels étant décomposés par l'eau ou la chaleur. Les autres propriétés de ces corps étaient fort analogues à celles des ammoniaques composées en général et des polyamines en particulier.

En étudiant l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline, on a obtenu non-seulement la triméthylrosaniline, mais encore la combinaison de ce corps avec 1 molécule d'iodure de méthyle, méthyliodhydrate de triméthylrosaniline, ou violet-bleu Hofmann, puis la combinaison de rosaniline triméthylée avec 2 molécules d'iodure de méthyle, diméthyliodhydrate de rosaniline triméthylée, qui était verte, et qui, dès sa découverte, obtint un immense succès dans l'industrie sous le nom de vert-lumière ; mais ce vert est instable, et à 100° déjà il perd de l'iodure de méthyle et se transforme en violet, monométhylate. Enfin avec trois molécules d'iodure de méthyle, on obtenait un bleu violacé assez stable, triméthyliodhydrate de triméthylrosaniline. Ces trois corps étaient rattachés à la série des amines quaternaires.

Mais si l'on envisage la production des leucanilines par fixation de H^2, et cette instabilité du vert vis-à-vis de ses deux homologues, le monométhylate et le triméthylate, on est conduit à admettre que la rosaniline renferme un atome d'azote jouissant de propriétés différentes et d'une stabilité plus grande dans ses combinaisons ; en un mot, les trois atomes d'azote de la rosaniline n'entraient pas dans ce corps d'une manière identique et paraissaient soudés différemment. En fabriquant en grand le vert de méthylrosaniline, on obtenait des quantités considérables d'une gomme qui était surtout formée de triméthyliodhydrate de pentaméthylleucaniline, c'est-à-dire de la combinaison de 3 molécules d'iodure de méthyle avec 1 molécule de leucaniline qui renfermerait 5 groupes méthyliques remplaçant 5 atomes d'hydrogène. L'existence de ce corps démontre bien que si la rosaniline renferme probablement 3 groupes AzH, dont les 3 atomes d'hydrogène sont remplaçables par 3 groupes méthyliques, qu'elle est triamine secondaire, la leucaniline qui en dérive par fixation d'hydrogène est une triamine deux fois primaire et une fois secondaire ; que, par conséquent, la rosaniline possède 1 atome d'azote dont deux atomicités sont satisfaites par 1 ou 2 groupes phényléniques, pouvant encore satisfaire sa

dernière atomicité par de l'hydrogène ou un groupe équivalent, puis fixer 1 molécule d'iodure alcoolique pour former un groupement d'amine quaternaire ; tandis que les deux autres atomes d'azote sont soudés ensemble à la manière des corps hydrazoïques, ou plutôt des corps diimidés —AzH—AzH—, et que cette liaison peut se défaire par fixation d'hydrogène, comme dans le diimidonaphtol, ou l'amidodiimidophénol; que la leucaniline formée renferme 5 atomes d'hydrogène substituables par des radicaux alcooliques; en un mot, la rosaniline n'est pas symétrique.

Tel était l'état de la question lorsque M. Rosenstiehl retira d'un échantillon de toluidine liquide envoyé par M. Coupier le corps qu'il nomma pseudotoluidine, appelé depuis orthotoluidine, isomérique avec la toluidine cristallisée ou paratoluidine. Ce corps, qui jusqu'alors avait passé inaperçu ou du moins n'avait pas été signalé, fut rapidement étudié à fond; l'industrie en produisait journellement des milliers de kilogrammes sans le savoir, et, bien que j'ai entendu soutenir le contraire par un des chimistes les plus autorisés dans l'industrie des couleurs d'aniline en France, on trouva bientôt le moyen de produire, suivant les conditions de la réaction, l'un ou l'autre des nitrotoluènes en plus grande proportion, ce qui devint très-important pour la fabrication des toluidines et de la safranine, laquelle, on le sait aujourd'hui, dérive surtout de l'orthotoluidine. M. Rosenstiehl étudia son rôle dans la production de la rosaniline, et annonça que les deux toluidines donnaient des rosanilines différentes par l'action de l'acide arsénique; bien mieux, en traitant ces rosanilines par l'acide iodhydrique, il a pu non-seulement régénérer les alcaloïdes, mais encore retrouver les proportions relatives des toluidines et de l'aniline entrées en réaction. Il envisageait alors les rosanilines comme ayant la formule $C^{20}H^{19}Az^3$, et existant sous trois formes différentes (nous désignerons comme lui par les lettres α et β les toluidines para et ortho) :

Rosaniline pure	$(C^6H^4)(C^7H^6\ \alpha)^2Az^3H^3$
Pseudorosaniline	$(C^6H^4)(C^7H^6\ \beta)^2Az^3H^3$
Rosaniline mixte	$(C^6H^4)(C^7H^6\ \alpha)(C^7H^6\ \beta)Az^3H^3$

Enfin en oxydant par l'acide arsénique l'ancienne toluidine, mélange des deux isomères, riche surtout en corps ortho, on obtenait un corps appelé d'abord rouge de toluène, dans lequel M. Rosenstiehl, au moyen de l'acide iodhydrique, retrouvait de l'aniline mélangée aux deux toluidines. Il attribuait la formation de l'aniline à une sorte de dédoublement de la toluidine en aniline et xylidine.

Malheureusement l'industrie, à cette époque, nitrait déjà des quantités énormes de toluène pur ; et l'on avait observé que dans cette opération il était impossible d'obtenir des nitrotoluènes purs ; qu'après réduction, les toluidines renfermaient toujours une certaine proportion d'aniline; plusieurs ouvriers, en séjournant près des appareils, étaient morts comme frappés d'un coup de foudre; et cette mort, d'abord attribuée aux vapeurs nitreuses, fut bientôt démontrée causée par l'acide cyanhydrique. On peut dire qu'il est impossible de nitrer un corps aromatique avec dégagement de chaleur, sans qu'il se produise de l'acide cyanhydrique. Il y a quelque temps, un gros fabricant d'acides picrique et phtalique, qui condensait les vapeurs nitreuses et chlorées produites par cette opération dans la soude, en évaporant ses eaux, y trouva du chlorure de sodium, du nitrate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque; ce sel ammoniac provenait de la décomposition par la soude de l'acide cyanhydrique formé dans la réaction. Il est remarquable qu'on ne puisse traiter par l'acide nitrique ou nitreux un corps aromatique ou même de l'essence de térébenthine, sans produire une petite quantité d'acide cyanhydrique; on retrouve ainsi, profondément marquée dans ces corps, l'empreinte du noyau acétylène dont ils paraissent dérivés par voie pyrogénée. De même, en traitant la toluidine liquide, aussi pure que possible, par l'acide arsénique, on obtient une quantité notable de rosaniline, avec départ d'un groupe méthylique; le départ des groupes méthyliques, surtout dans la série ortho, est un fait indéniable aujourd'hui.

Un peu avant cette époque, M. Lauth montrait que la méthylaniline, oxydée par le chlorure de cuivre, donnait un violet, appelé violet de Paris, qui n'est autre que le mé-

lange des divers violets Hofmann (rosaniline di et triméthylée), avec monométhylate de triméthylrosaniline. Depuis, on a montré que le meilleur rendement et la plus belle nuance de ce produit s'obtenaient avec la diméthylaniline, ensuite avec la diméthylorthotoluidine. Ainsi nous nous trouvons en présence d'un corps dérivé de l'aniline, qui, oxydé, donne de la rosaniline. MM. Hofmann, Martius et Ch. Girard, pour expliquer ce fait, ont montré que la chaleur transformait la diméthylaniline en méthyltoluidine. Les transpositions moléculaires sont aujourd'hui un fait admis dans la science. Si cette transformation se fait à une température supérieure à celle de la formation du violet, cela dépend surtout des corps qui déterminent cette formation, et qui permettent d'opérer à une température plus modérée.

On sait que l'acide rosolique s'obtient, soit en oxydant le phénol brut, mélange de phénol et de crésylol, soit en traitant le phénol pur par les acides oxalique et sulfurique. Il paraît à peu près démontré que l'acide rosolique a pour formule $C^{20}H^{16}O^{3}$ ou $C^{19}H^{14}O^{3}$; on l'envisageait comme le phénol correspondant à la rosaniline.

Partant de ce point de vue, MM. Ch. Girard et de Laire, traitant la diphénylamine par le mélange d'acides oxalique et sulfurique, ont obtenu une matière colorante bleue, qui, d'après la théorie aurait dû être identique avec le bleu de rosaniline, ou rosaniline triphénylée, mais qui s'est montrée toute différente; on l'appelle aujourd'hui bleu de diphénylamine.

En résumé, en l'année 1877, on était arrivé à envisager ainsi l'histoire des couleurs du groupe des rosanilines :

1° Par oxydation de l'aniline et des toluidines ou de leur mélange, on obtient :

La violaniline, triphénylène-triamine, $C^{18}H^{15}Az^{3}$;

La mauvaniline, diphénylène-crésylène-triamine, $C^{19}A^{17}Az^{3}$;

La rosaniline, phénylène-dicrésylène-triamine, $C^{20}H^{19}Az^{3}$;

La chrysotoluidine, tricrésylène-triamine, $C^{21}H^{21}Az^{3}$.

La rosaniline paraît exister sous trois formes isomériques, suivant que les groupes crésylènes ont pour origine la paratoluidine, l'orthotoluidine ou leur mélange. Toutes ces bases sont des triamines secondaires, renfermant 3 atomes d'hydrogène substituables; les bases triméthylées sont salifiables, et susceptibles de fixer une, deux ou trois molécules d'iodure de méthyle pour former des bases quaternaires.

Ces bases quaternaires, mélangées à la rosaniline, forment des bases tertiaires par le déplacement des groupes méthyliques; cette réaction s'opère à froid. (Ch. Girard et Willm.)

2° Par oxydation de la diméthylaniline, on obtient des rosanilines méthylées; il se fait par transposition moléculaire une certaine proportion de toluidine qui intervient dans la formation de rosaniline. En effet, M. Hofmann a montré que les produits d'oxydation de la méthylaniline étaient identiques avec les rosanilines méthylées.

3° En oxydant le phénol mélangé de crésylol, il se forme un corps dont la formule a été fort discutée; on obtient un produit identique ou analogue en traitant le phénol par l'acide oxalique; ces matières colorantes paraissent être un mélange de deux homologues : l'aurine $C^{19}H^{14}O^{3}$ et l'acide rosolique $C^{20}H^{16}O^{3}$.

L'acide rosolique chauffé avec l'ammoniaque donnerait la rosaniline; inversement la rosaniline chauffée avec de l'eau, ou traitée par l'acide azoteux, donne l'acide rosolique. Cependant, j'objecterai à la première de ces transformations qu'en chauffant en vase clos l'acide rosolique avec l'aniline, on obtient l'azuline, qui résulte probablement du remplacement de 3 atomes d'oxygène dans l'acide rosolique par 3 résidus d'aniline; si la rosaniline est l'amide rosolique, l'azuline, étant l'amide rosolique triphénylée, serait identique avec la rosaniline triphénylée; or, ce dernier corps résiste à l'action de la potasse alcoolique, qui dédouble l'azuline en aniline et acide rosolique.

4° En traitant la diphénylamine par l'acide oxalique, on obtient un corps bleu, ou bleu

de diphénylamine, qui d'après son mode de formation devrait être identique avec l'azuline et se montre entièrement différent. Ce bleu présente un caractère singulier; si on le traite à chaud par l'acide chlorhydrique sec, il se dégage du chlorure de méthyle, ce qui n'a pas lieu avec le bleu de triphénylrosaniline. Pour expliquer ce fait, MM. Willm et Ch. Girard ont émis l'hypothèse suivante (1) : « Le bleu obtenu directement est insoluble dans l'eau et constitue le chlorhydrate, mal défini, d'une amine complexe, qui *parait résulter de la condensation de plusieurs résidus de diphénylamine soudés par un atome de charbon, ou par des groupes* CH *ou* CH^2.

Tel était l'état de la question quand a surgi la théorie du triphénylméthane, émise par MM. Fischer.

En 1876, ils annoncent que la rosaniline, traitée par l'acide azoteux, donne un dérivé diazoïque, qu'ils n'ont pu, il est vrai, transformer en acide rosolique, et dont le chloraurate a pour formule : $C^{20}H^{13}Az^6Cl^3 + 3AuCl^3 + H^2O$.

La leucaniline donne également un dérivé diazoïque renfermant H^2 en plus, et susceptible de se transformer en un hydrocarbure, $C^{20}H^{18}$, lequel par oxydation donne une acétone $C^{20}H^{16}O$. Ils concluent de ces faits que la rosaniline et la leucaniline sont des bases primaires et renferment chacune 3 groupes AzH^2.

En 1878, revenant sur ces expériences, ils trouvent que le carbure dérivé de la leucaniline a pour formule $C^{19}H^{16}$, et qu'il n'est autre que le triphénylméthane. Mais comme on avait toujours cru que la rosaniline contenait 20 atomes de carbone, pour ne pas trop déranger les idées reçues, ces savants ont admis l'existence de deux homologues, l'un appelé pararosaniline, ancienne rosaniline α ou para de M. Rosenstiehl, et ayant pour nouvelle formule $C^{19}H^{17}Az^3$; l'autre, $C^{20}H^{19}Az^3$, ancienne rosaniline, et ancien corps mixte ou β de M. Rosenstiehl. D'ailleurs, M. Rosenstiehl ayant correspondu à ce sujet avec MM. Fischer, ainsi qu'il l'annonce lui-même (2), il est permis de lui attribuer la paternité d'une partie au moins de cette théorie, dans les différentes phases par lesquelles elle a passé.

La pararosaniline dérive du triphénylméthane, carbure dont la synthèse a été faite par le procédé de M. Friedel au moyen du chlorure d'aluminium. Ce carbure, nitré, donne le trinitrotriphénylméthane qui, par réduction, engendre la leucaniline.

$$\underbrace{CH(C^6H^5)^3}_{\text{Triphénylméthane.}} \quad \underbrace{CH(C^6H^4.AzO^2)^3}_{\text{Trinitrotriphénylméthane.}} \quad \underbrace{CH(C^6H^4.AzH^2)^3}_{\text{Leucaniline.}}$$

La leucaniline oxydée donne la pararosaniline. Dans cette transformation, la formule de M. Rosenstiehl a prévalu, et la pararosaniline se formule généralement ainsi :

$$OH.C.(C^6H^4AzH^2)^3$$

La base deviendrait ainsi un véritable alcool tertiaire, dont les sels monoacides seraient les éthers. Cette théorie explique un peu, par une autre voie, les anomalies que nous avions attribuées à la dyssymétrie des 3 atomes d'azote; mais elle tombe devant l'ensemble des faits, car jamais, jusqu'à présent, on n'a vu d'éther, même tertiaire, se comporter comme le fait le chlorhydrate de rosaniline. En outre, comment expliquer les sels di et triacides, puisque, malgré tous les efforts tentés, on n'a pu encore obtenir que le trichlorhydrate? Il est vrai que M. Rosenstiehl répond à cette objection que, si l'on n'a pas eu le tétrachlorhydrate, c'est qu'on ne l'a pas cherché et qu'il devrait exister; système commode, un peu trop conforme aux tendances d'une certaine école, qui écrit d'abord la formule de ses réactions sur le tableau et les vérifie ensuite comme elle le peut. Enfin, quoi qu'il en soit, le tétrachlorhydrate est annoncé, mais non décrit.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIV, p. 100.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, 282, n° du 5 mars 1881.

Nous citions tout à l'heure, à propos de l'action de l'iodure de méthyle sur la rosaniline, le vert et la gomme qui se forment en même temps, triméthylate de pentaméthyleleucaniline. Il serait curieux de voir comment on formule ce corps dans le nouveau système. J'ai entendu professer gravement par un des propagateurs les plus zélés, en France, des idées de MM. Fischer, que les polyamines ne donnaient que des dérivés monosubstitués. Sans m'arrêter à cette opinion, qui ne s'applique toujours pas à la benzidine, par exemple, si on fait du vert une pentaméthyl ou hexaméthylrosaniline, et de la gomme le triiodométhylate du vert, ce qui peut encore s'arranger, que fait-on du bleu qui, dans le temps, était le triméthylate de triméthyl-ex-rosaniline? Et si la gomme est le triméthylate du vert, pourquoi n'a-t-on jamais pu en retirer du vert, ce qui serait facile avec sa nouvelle constitution? J'ai entendu dire qu'autrefois on en était réduit à la distiller pour régénérer la diméthylaniline.

L'acide rosolique (ou plutôt l'aurine), qui est considéré comme le phénol de la rosaniline, aurait pour formule soit $(C^6H^4OH)^2C.C^6H^4.O$, d'après MM. Fischer, soit : $OH.C.(C^6H^4OH)^3$.

Mais, tout ce que l'on sait, c'est que l'aurine a une formule voisine, comme composition centésimale, de celle $C^{19}H^{14}O^3$. Ce que l'on sait moins, mais qui n'en est pas moins vrai, c'est que l'aurine et l'acide rosolique sont monobasiques, et qu'on n'a jamais pu obtenir de rosolates bibasiques, tribasiques, encore moins tétrabasiques. S'il est difficile de concevoir le chlorhydrate de rosaniline comme l'éther d'un alcool tertiaire, il est encore plus dur d'admettre que l'oxhydryle alcoolique de l'acide rosolique se croie obligé de fonctionner comme acide, tandis qu'il possède à côté de lui trois oxhydryles phénoliques qui ne demanderaient sans doute pas mieux de le décharger de ce soin. La rosaniline, nous l'avons montré, est une triamine tertiaire; l'acide rosolique est monobasique et renferme, par conséquent, un oxhydryle; les deux corps ont donc une constitution différente, opinion que nous avons déjà exprimée tout à l'heure. Je ne veux pas dire qu'à la rosaniline ne corresponde pas un corps isomérique avec l'acide rosolique, mais cet isomère doit être différent par ses propriétés du corps que nous connaissons. On affirme d'ailleurs que la transformation de l'acide rosolique en rosaniline, sous l'influence de l'ammoniaque, donne un rendement tout à fait minime et permet de considérer cette réaction comme secondaire et due probablement à des impuretés.

Dans ce système, nous n'avons pas encore expliqué la formation de la rosaniline homologue. Voici la théorie imaginée par MM. Fischer.

Les groupes amidogènes se placent, par rapport au carbone central, dans la position para. Donc, la paratoluidine, ayant son carbone méthylique à cette place, vis-à-vis du groupe amidogène, ne pourra entrer dans la molécule de la rosaniline, à moins de fournir elle-même ce carbone central. Ainsi, en oxydant un mélange d'aniline et de paratoluidine pure, 2 molécules d'aniline se combineront à 1 molécule de paratoluidine, et les groupes AzH^2 de l'aniline se placeront d'eux-mêmes à la position para, vis-à-vis du carbone autrefois méthylique; on aura la pararosaniline, ancienne pararosaniline $C^{20}H^{19}Az^3$ de M. Rosentiehl :

$$2C^6H^5.AzH^2 + C^6H^4(AzH^2)CH^3 - 6H = C^{19}H^{17}Az^3$$

Si l'orthotoluidine se trouve dans le mélange, comme la position para vis-à-vis le groupe amidogène est libre, elle entrera intégralement dans la molécule et on aura la rosaniline mixte de M. Rosenstiehl :

$$C^6H^5AzH^2 + pCH^3.C^6H^4AzH^2 + oCH^3.C^6H^4AzH^2 - 6H = C^{20}H^{19}Az^3$$

ou $Cl.C.(C^6H^4AzH^2)^2(C^6H^3.CH^3.AzH^2)$.

Dans ce corps, la parotoluidine fournit le carbone central, et l'orthotoluidine le groupe méthylé qui figure dans la formule développée.

Quant à la troisième rosaniline, celle dérivée de l'ortholuidine pure et de l'aniline, comme elle ne pourrait correctement fournir que deux groupements para, elle est jetée à l'eau par MM. Fischer, et M. Rosenstiehl n'a pu encore la repêcher.

La théorie est pareille pour les acides rosoliques. L'aurine correspond à la pararosaniline, l'acide rosolique à la rosaniline mixte, suivant que le phénol retiendra ou non du crésylol, et seulement de l'orthocrésylol, car dans ce système on peut bien admettre que l'acide oxalique fournisse le carbone central, résidu formique, mais non des groupes méthyliques; le cas serait trop bizarre et les écarts de la théorie trop fantaisistes.

Telle est, dépouillée de tous ses artifices et nuages, la théorie du carbone central de la rosaniline, dans son état actuel, car, en comptant bien, elle a passé par deux transformations. Depuis son origine, on a tenté de lui rattacher les autres couleurs artificielles, même l'alizarine, qui, il faut l'avouer, s'est montrée un peu réfractaire à l'assimilation entre les savantes mains de M. Baeyer. Ce qui est regrettable, c'est qu'on a changé complètement l'histoire chimique de ces matières colorantes, et que bien des faits acquis et consacrés par une expérience et une fabrication industrielle de plusieurs milliers de tonnes ne cadrent plus avec la nouvelle théorie. En vérité, il est trop commode de classer les faits observés en deux catégories : ceux qui s'accordent avec la théorie nouvelle à droite, ceux qui lui sont contraires à gauche ; d'écrire en tête de cette colonne CE N'EST PAS VRAI, et de continuer en ne s'occupant que des premiers. C'est peut-être un peu trop ce qui a été fait. Ce qui m'a surtout frappé, c'est, après les premiers travaux de M. Rosenstiehl, de le voir se rallier aussi franchement. D'après les conclusions de sa thèse, il a réussi à décomposer la rosaniline par l'acide iodhydrique, et a obtenu, non-seulement l'aniline et la toluidine, mais ces alcaloïdes dans les proportions qui avaient servi à produire la rosaniline. Cependant M. Berthelot avait montré, dans son grand et important travail sur l'action de l'acide iodhydrique, que la toluidine, par exemple, sous l'influence de ce corps, donnait d'abord du toluène, avant de fournir l'hydrure de méthyle et la benzine ; qu'en un mot l'acide iodhydrique réduisait les bases amidées en leur carbure générateur, avant de décomposer celui-ci en ses carbures primitifs. Si la théorie est vraie, si l'analogie est permise dans les sciences physiques, la leucaniline, premier produit de réduction de la rosaniline, doit donner du triphénylméthane, qui à son tour donnera, suivant la concentration de l'acide et la température, de la benzine et du toluène ou de l'hydrure de méthyle ; mais jamais on n'aura d'aniline, encore moins de toluidine, issue d'un noyau central comme celui de la pararosaniline, même en alléguant toutes les transpositions moléculaires possibles, transpositions si niées autrefois, et que M. Rosenstiehl est bien forcé d'admettre, lui qui a obtenu, au moyen de l'acide iodhydrique, de l'orthotoluidine en partant de l'acide paramidobenzoïque.

Je ferai encore remarquer que, quelle que soit la théorie adoptée, personne n'a jamais songé à mettre en doute l'existence de plusieurs rosanilines; que ces différentes rosanilines ont toujours existé, et qu'elles constituaient des marques distinctes de nuance peu différente ; pour la préparation de certains dérivés substitués on avait toujours soin, industriellement, d'éliminer autant que possible les produits qui donnaient par substitution des nuances autres que celles que l'on cherchait.

Enfin la théorie de MM. Fischer est impuissante à expliquer ce corps mystérieux qu'on appelle l'hydrocyanorosaniline, à moins de l'envisager comme une cyanamide ; mais alors pourquoi ne fixer qu'une molécule d'acide cyanhydrique ?

Si la théorie du triphénylméthane ne cadre pas avec les réactions de la rosaniline, elle peut fort bien jusqu'ici rendre compte de celles de la leucaniline, encore mal connues d'ailleurs. On sait que ses sels sont triacides, et que, malgré tous les efforts tentés en industrie, on n'a pas encore réussi à la transformer en rosaniline, bien que la plupart des progrès accomplis dans cette branche de la science chimique aient été précédés par la pratique industrielle ; les deux bases semblent avoir une constitution différente. On conçoit du reste la difficulté que présente l'établissement de la formule exacte de ces corps, si on considère que la composition centésimale de la rosaniline, de la pararosaniline et de la leucaniline ne diffère que par quelques millièmes ; c'est une des causes qui certainement a le plus contribué à maintenir la confusion dans l'homologie des matières colorantes. Il me semble d'ailleurs que la méthode actuelle éloigne trop ces bases des alcaloïdes végétaux avec lesquels elles offrent tant d'analogies ; ceux-ci, on les étudie au moyen de réactions

colorées, de cristallisations, d'épuisements successifs, de pouvoirs rotatoires; la rosaniline est soumise à une série de combustions, comme la première méthylamine venue; pour un peu, on la fractionnerait dans le vide, si elle voulait bien se laisser distiller. Cependant les réactions colorées, bien appliquées, sont à peu près le seul guide sûr dans l'étude des matières colorantes.

Enfin, si l'on voulait absolument exprimer par un graphisme la constitution de la rosaniline, ce que nos connaissances actuelles ne nous permettent pas encore de faire d'une manière définitive, je crois que le schema suivant, sans être à l'abri de tous les reproches, résume suffisamment les principaux traits de l'histoire de la rosaniline.

$$CH^3C^6H^3 \left\langle \begin{array}{l} AzH - C^6H^3 - AzH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2 - C^6H^4 - AzH \end{array} \right.$$

On voit qu'au lieu d'un carbone central, cette formule renferme un carbone engagé dans la chaîne; que la rosaniline serait une triamine secondaire et posséderait un groupement hydrazoïque ou diimidé; si la leucaniline dérive du triphénylméthane, la transformation s'opère par une transposition moléculaire simple et aisée à admettre, les trois phénylènes se trouvant alors rattachés au groupe CH central, et la liaison diimidée se défaisant pour donner trois groupes AzH^2; cette hypothèse est admissible et peut être vérifiée; quant à la formule de l'acide rosolique, rien ne nous permet jusqu'ici de l'établir. La question des rosanilines n'est pas encore assez mûre pour édifier une théorie; c'est pourquoi je pense qu'il est plus prudent d'imiter le sage, et, en attendant que de nouvelles expériences aient élucidé la question, de s'abstenir.

LA GRAINE DE COTONNIER. — L'HUILE. — LES TOURTEAUX

Par C. Wideman,

Chimiste.

Sous ce titre nous publions tout ce qui a été dit au public jusqu'à ce jour, tant en France qu'au États-Unis et en Angleterre, sur la graine de coton, l'huile qui en provient et les tourteaux.

Nous donnerons aussi le résultat de plusieurs analyses que nous avons faites sur la graine et l'huile de coton, et nous décrirons les divers procédés que l'on emploie aujourd'hui pour extraire l'huile de la graine, la raffiner et la blanchir.

GRAINE DE COTON

Le cotonnier (*Gossypium*), genre de la famille des Malvacées, tribu des Hibiscées, comprend des arbres, des arbrisseaux et des herbes vivaces originaires des contrées équatoriales. Sa fleur rappelle un peu celle du lis, sa couleur varie du blanc au jaune et au rougeâtre; à la fleur succèdent des coques qui s'ouvrent quand elles sont mûres.

Ces coques renferment des graines enveloppées dans un flocon de duvet très-fin qui est le coton.

On distingue plusieurs espèces de cotonniers. Dans l'Inde on cultive le cotonnier arborescent qui diffère des autres en ce qu'il atteint souvent les proportions d'un petit arbre; il produit un coton remarquablement fin et que l'on trouve rarement sur les marchés européens.

En Chine croît le *Gossypium religiosum*, dont le coton jaunâtre sert à tisser l'étoffe connue sous le nom de *Nankin*.

Le *Gossypium barbadense* (coton de la Barbade) est l'espèce qui fournit à l'Angleterre ses meilleurs cotons.

Dans les petites îles américaines qui avoisinent la côte entre Charlestown et Savannah,

cet arbrisseau produit le célèbre coton *Sea Island* qui n'a pas de rival pour la longueur de sa fibre, sa force, son toucher et son apparence soyeuse.

Le cotonnier herbacé ou de Malte est le plus cultivé en Europe. Dans le commerce on le désigne sous le nom de *Surate.*

Dans les Antilles on cultive de préférence le cotonnier velu (*Gossypium hirsutum*).

Enfin dans les deux Amériques se trouve une espèce de cotonnier qu'on croit particulier à cette contrée.

Ces cotonniers produisent différentes sortes de cotons que l'on distingue par le nom des pays d'où elles proviennent ou par celui de la localité où elles sont entreposées. Il y a les sortes de l'Amérique du Nord (Orléans, Upland, Louisiane, Alabama, Tennessee, Géorgie, Virginie), et les sortes de l'Amérique méridionale (Fernambuco, Siara, Bahia, du Pérou et du Brésil).

Le cotonnier était connu depuis la plus haute antiquité. Pline parle d'un arbrisseau de la Haute-Égypte qui n'est autre que le *Gossypium herbaceum.* Dès cette époque on se servait du coton pour fabriquer des tissus; les Indiens avaient le monopole de cette fabrication, et les Arabes apportaient dans les ports de la mer Rouge tous les produits tissés dans les Indes.

Au moyen âge, l'industrie cotonnière qui était très-active en Chine, dans le Turkestan et l'Arménie, qui dès le xe siècle était répandue en Afrique, ne s'introduisit que fort tard sur le continent européen. Les premières fabriques en Europe datent du xive siècle. Si depuis longtemps déjà on savait tirer parti du duvet floconneux qui enveloppe les graines du cotonnier pour en tisser des étoffes, on ne sut que beaucoup plus tard extraire l'huile contenue dans ces mêmes graines.

En Europe, vers 1785, un prix fut offert par la Société d'encouragement des arts et de l'industrie de Londres pour la fabrication de l'huile de coton extraite de la graine égyptienne.

Le premier échantillon d'huile de coton épurée fut présenté par M. Germiny de Marseille, et admis à la grande Exposition, qui, cette année eut lieu à Édimbourg.

Aux États-Unis, cette industrie, quoique plus récente, produit déjà actuellement un revenu de 40,000,000 de piastres, et ce revenu doit forcément s'accroitre avec la production du coton qui augmente chaque année.

En Algérie, les Kabyles se servent depuis nombre d'années de l'huile de coton pour faire cuire leurs aliments, et ils l'emploient telle qu'elle provient de la graine sans lui faire subir la moindre épuration.

A Marseille, la maison Darier de Rouffio produit une énorme quantité d'huile de coton qu'elle extrait de la graine égyptienne.

Aux États-Unis, il n'y a pas longtemps encore, les graines du cotonnier étaient abandonnées sans qu'on cherchât à en tirer parti. On pouvait remarquer sur les plantations des districts cotonniers d'immenses monticules de toutes ces graines qui s'accumulaient chaque jour et pourrissaient bientôt sans aucun profit pour le planteur.

Quelques fermiers américains eurent alors l'idée de se servir de cette graine comme engrais, et ils virent leur tentative couronnée de succès. Ce qui n'est pas surprenant, car, ainsi qu'on le verra dans la suite de cette étude, la graine de cotonnier renferme une grande quantité de principes fertilisants. C'est même un engrais si excellent, qu'aujourd'hui les fabricants d'huile de coton ont dans certains districts cotonniers où les engrais artificiels sont chers, la plus grande peine à amener les planteurs à se séparer de la graine qui leur offrent un engrais des résultats desquels ils sont assurés.

LA GRAINE

La graine de cotonnier que l'on rencontre dans le commerce, en Europe, vient principalement des Indes, de l'Égypte, de l'Algérie. Aux États-Unis, elle est produite par les États du Texas, de l'Alabama et de la Louisiane.

La graine du *Gossypium barbadense* est celle qui produit la plus grande quantité

d'huile. De plus elle possède l'avantage de n'avoir pas besoin d'être décortiquée, la fibre étant très-peu adhérente. C'est de cette graine dont on se sert en Europe dans les huileries de Londres, Liverpool, Hull, Douvres, Marseille, Dunkerque et Termonde.

Cette graine est noire et luisante, son vilain aspect fut même dans les commencements un grand inconvénient pour sa vente.

Presque tous les tourteaux de cette graine se vendent en Angleterre ; il y eut dans les premiers temps beaucoup de difficultés dans leur écoulement, on croyait qu'ils étaient nuisibles aux bestiaux et avaient la propriété de faire avorter les vaches; on verra plus loin pourquoi cette opinion pouvait être justifiée jusqu'à un certain point. En France l'éleveur a été longtemps rebelle à l'emploi des tourteaux de graines de coton, ils n'étaient employés que comme engrais et encore en très-petite quantité. Malgré tous les efforts et les grands sacrifices de MM. Darier de Rouffio, de Marseille, et Marchand frères de Dunkerque, on peut encore affirmer que les paysans français n'ont pas encore fait entrer dans l'alimentation de leurs bestiaux les tourteaux de graine de coton ; on remerciera plus tard ces honorables industriels qui ont tenté de détruire cette stupide routine en employant tous les moyens de persuasion possibles.

Nous devons toutefois dire que nos grands éleveurs et surtout les agriculteurs qui s'occupent de la production sur une grande échelle du lait et des fromages, emploient depuis deux ans avec les plus grands succès les tourteaux. (Voir à ce sujet une brochure publiée par MM. Darier de Rouffio et Comp., chez Marius Olive, rue Sainte, 39, à Marseille, en 1880).

Nous avons nous-même conseillé leur emploi à M. Nicolas, propriétaire de la ferme d'Arcy-en-Brie (Seine-et-Marne), qui a vu augmenter d'une façon remarquable la production du lait de chaque vache. — M. Nicolas fait analyser chaque semaine le lait qu'il fournit à la consommation et la richesse en parties alimentaires a été augmentée dans de notables proportions depuis l'emploi des tourteaux de coton.

Aux États-Unis, c'est la graine du cotonnier *Upland* que l'on emploie pour en extraire l'huile ; quelques huileries travaillent également la graine de l'espèce *Sea Island*.

On a reconnu que de toutes les graines, celle qui se conservait le plus mal était la graine de l'Upland, dont la fibre cotonnière est adhérente à la semence. L'huile provenant de cette graine doit donc autant que possible être produite dans un lieu voisin du pays de production. Les essais de transport en Europe de cette espèce de graine ont démontré qu'elle avait une grande tendance à s'échauffer et à fermenter au point même de faire craindre la combustion spontanée.

Divers moyens ont été employés pour prévenir cette fermentation nuisible ; d'abord on peut décortiquer les graines en Amérique et n'envoyer en Europe que les amandes, ou bien encore d'envoyer les amandes à l'état de farine et de chauffer celle-ci pour coaguler les matières albuminoïdes et détruire les ferments. M. Robert, de Marseille, avait même proposé de préserver les graines de cotonnier de toute fermentation en les introduisant dans d'immenses réservoirs en tôle dans lesquels il faisait arriver un courant de gaz acide sulfureux.

On a observé également que la graine qui arrivait le première sur les marchés de vente était toujours plus aqueuse ; — elle n'est pas tout à fait mûre, l'amande en est verte et molle et elle offre la plus grande difficulté à *ginner;* c'est-à-dire à enlever au moyen de rouleaux garnis de scies circulaires, les fibres adhérentes du coton ; ces amandes se réduisant en pâte par l'écrasement, obstruent bientôt les *ginns* et les décortiqueurs.

L'huile qu'on extrait de ces premières graines contient une grande quantité d'eau et de matière résineuse. Elle est trouble, se clarifie fort lentement et par suite de la grande quantité de mucilage qu'elle contient elle rancit fort rapidement.

Il est donc nécessaire de prendre les plus grandes précautions dans les expéditions de graines, car l'humidité et la chaleur habituelles qui règnent dans les pays cotonniers contribuent à activer singulièrement la fermentation des graines.

La graine de coton est généralement expédiée de la plantation à l'huilerie dans des

sacs en jute, qui sont fournis aux planteurs par des presseurs d'huile; une grande partie du capital d'une huilerie est consacrée à l'achat de ces sacs, qui sont une source de perte considérable; il y a des usines qui emploient plus de 400,000 sacs et chaque année il en est perdu des quantités par le feu, le vol et principalement par le manque de soins, car il n'est pas rare de voir près des *Landings* (ports) du Mississipi des piles de sacs exposées à la pluie devenir bientôt complètement pourris.

Plusieurs modes de préservation de ces sacs ont été recommandés, tannage, goudronnage, etc.; nous croyons que l'emploi d'un savon insoluble au fer ou au cuivre comme le fait M. Guignet, pour rendre les toiles destinées aux bâches imperméables, trouverait une très-heureuse application.

Un procédé que j'ai recommandé en Louisiane et dont on s'est assez bien trouvé était le suivant: On fait bouillir les sacs dans de l'eau contenant des résidus de sumac et des copeaux de chêne provenant des tanneries; il reste dans ces résidus assez de tannin pour former avec les matières albuminoïdes de la jute des tannates insolubles qui protégent les sacs contre la pourriture.

A la Nouvelle-Orléans, grand marché pour la graine de coton, celle-ci se vend environ 15 piastres (75 francs) la tonne; le transport jusqu'à New-York est de 10 dollars (50 francs) par tonne. En comptant les sacs, l'assurance, les pertes à 3 dollars (15 francs), le prix moyen de la graine de coton est à New-York de 28 dollars (140 francs) la tonne.

Les sacs contiennent environ 92 livres anglaises de graines, une buschel (mesure de graine américaine) pèse de 43 à 45 livres; on voit donc qu'il faut à peu près vingt-deux sacs de graines pour peser une tonne.

Les graines qui arrivent à la Nouvelle-Orléans de tous les points du Mississipi ne sont pas toujours très-soigneusement *ginnées;* plusieurs compagnies se sont montées dans cette ville afin de faire repasser les graines apportées sur le marché dans des *ginns* très-perfectionnés avant que la graine soit définitivement livrée à l'huilerie; par cette dernière opération ils retirent par sacs de graine 1 livre $^1/_2$ à 2 livres de coton se vendant de 18 à 20 cents (90 centimes à 1 fr. 15) la livre; une tonne de graines fournit ainsi 21 livres de coton, et plusieurs industriels pour ne pas perdre ce profit ont monté les *ginns* perfectionnés dont nous venons de parler. Généralement le partage de ce bénéfice a lieu par moitié entre le planteur et le *ginneur*.

ANALYSE DE LA GRAINE

Nous avons analysé les graines de l'Upland, en faisant une première analyse de la graine entière et deux analyses de la graine décortiquée.

Graine entière.

Eau	11.34
Huile	6.18
Produits albuminés	23.72
Gomme, sucre	30.98
Fibre ligneuse, écorce	21.24
Résidu minéral	6.54
	100.00

Graine décortiquée.

Eau	8.29
Huile	17.85
Produits albuminés	41.25
Fibre, sucre, mucilage	17.44
Fibre ligneuse et écorce	8.92
Résidu minéral	8.85
	100.00

Une autre analyse de graine décortiquée nous a donné le résultat suivant :

Eau................................	6
Huile................................	31
Gommes, sucre........................	15
Matières albumineuses................	32
Cellulose............................	7
Cendres..............................	9
	100

En outre nous avons voulu déterminer la composition des cendres. Après avoir reconnu qu'elles se composaient de phosphates, nous avons recherché les bases combinées à ces phosphates, nous avons pu avoir ainsi la quantité d'acide phosphorique qui se trouve dans la graine.

Phosphate de potasse..............	1.905
— de magnésie.............	7.705
— de protoxyde de fer......	0.063

Ces nombres, qui sont la moyenne de deux analyses, nous démontrent que les phosphates de potasse, de magnésie et de fer dominent dans les graines, et non pas les phosphates de chaux, comme on pouvait l'admettre.

On voit également que c'est le phosphate de potasse qui se trouve en plus grande quantité; après lui vient le phosphate de magnésie et enfin le phosohate de fer. Un fait encore à signaler, c'est que toutes les bases contenues dans la graine de coton s'y trouvent combinées avec l'acide phosphorique.

GOUSSES

Les gousses de graines de coton soigneusement décortiquées, traitées ensuite par l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine ou l'eau, ne donnent pas trace d'un corps en solution.

On constate la présence de phosphate acide de magnésie dans la fibre de coton; si l'on continue les recherches sur les cosses de cotonnier afin de savoir si ces phosphates y existent également pour découvrir si l'acide phosphorique n'est plus combiné avec d'autres bases que la magnésie, on arrive au résultat suivant :

Ayant pris la moyenne de phosphate acide de magnésie contenu dans des fibres de coton importées de différentes parties du globe, la moyenne de ces deux analyses a donné 0.05 d'acide phosphorique ou 0.084 de phosphate acide de magnésie, ce qui peut se représenter par la formule $2MgO, HO, PO^5$; les solutions de 100 parties de fibres après plusieurs lavages n'ont donné que des traces de potasse et de chaux, et toute la magnésie ne s'y trouve donc qu'à l'état de phosphate. Ensuite nous avons voulu reconnaître si l'on rencontrait dans la partie corticale des cosses la même quantité de phosphate de magnésie, ou bien encore s'il y avait d'autres phosphates. Nous avons pulvérisé en poudre très-fine 14.45 de cosses parfaitement desséchées, on les a fait macérer pendant vingt-quatre heures avec 250 grammes d'eau distillée ; cette opération fut répétée quatre fois, toutes les eaux de lavages furent réunies sur un filtre et évaporées à froid. Le résidu fut calciné et les cendres ent fourni à l'analyse les nombres suivants :

Phosphate de potasse................	0.531
— de chaux..................	0.030
— de protoxyde de fer........	0.030

Conséquemment l'acide phosphorique n'est pas dans la partie corticale comme dans la fibre combiné avec la magnésie, mais avec la potasse, la chaux et le protoxyde de fer; la quantité d'acide phosphorique est aussi beaucoup plus grande. Ainsi, tandis que 100 parties de fibres donnent 0.084 de phosphate de magnésie et par suite 0.05 d'acide phosphorique, 100 parties de la matière corticale donnent 0.300 d'acide phosphorique. Des traces de magnésie et de chaux existaient aussi dans les cendres.

En résumé, on voit que les graines renferment seize fois plus de phosphate que la fibre

et seulement quatre fois plus que les parties corticales. Dans la graine, ce sont les phosphates de potasse, de magnésie et de fer que l'on rencontre; dans les gousses on trouve les phosphates de potasse, de chaux et de fer; enfin, dans les fibres, il n'y a que le phosphate de magnésie.

USAGES DES GOUSSES

Les gousses sont utilisées dans les huileries comme combustible, le feu des chaudières à vapeur est d'abord allumé avec du bois ou du charbon et ensuite simplement entretenu avec les cosses de cotonnier.

Quelques fabricants de papier s'en servent pour fabriquer une qualité de papier offrant une grande solidité; c'est à Philadelphie où cette industrie est la plus prospère.

A la Nouvelle-Orléans, les cosses sont vendues pour servir de nourriture aux bestiaux, ces animaux en sont très-friands, surtout si on y mêle de la farine de tourteaux de coton.

Il est aussi à observer que la production du lait des vaches alimentées ainsi se trouve augmentée dans une très-grande proportion.

Nous dirons même que les nourrices négresses du Texas et de la Louisiane prennent du thé de graines de coton pour augmenter la quantité de leur lait quand elles ont plusieurs nourrissons à satisfaire, ce qui est souvent le cas. L'on m'a même affirmé (le docteur Morton de l'hôpital des femmes de la Nouvelle-Orléans) qu'une femme qui avait été mère une fois n'avait qu'à prendre pendant quelques jours une infusion de graines de coton pour voir reparaître son lait.

Nous croyons devoir citer, d'un autre côté, ce que dit le docteur Wagner dans le *Journal de pharmacie de Philadelphie*, au sujet du cotonnier et principalement de la racine de cet arbrisseau.

« La racine de cotonnier est employée anx États-Unis comme emménagogue et abortif. Elle peut être employée avec plus d'efficacité et moins de danger que l'ergot. La racine de cotonnier ne contient pas de propylamine, ni des alcaloïdes semblables à l'ergotine; mais on y rencontre une résine de couleur rouge, complètement insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'ammoniaque, se dissolvant facilement dans une lessive de potasse ou de soude caustique.

Cette substance résineuse paraît provenir de l'oxydation rapide d'un corps particulier qu'on trouve dans toutes les parties du cotonnier et qu'on pourrait appeler acide gossypique. »

Le docteur Wagner, s'appuyant sur les propriétés de cette résine, fait remarquer que les tourteaux de graines de coton contenant une assez grande proportion de cette résine, doivent nécessairement avoir pour effet de provoquer l'avortement chez les vaches vêlées qui en feraient leur nourriture.

Dans tous les cas, ces gousses se vendent de 8 à 10 dollars la voiture et elles nous paraissent bien préférable, comme alimentation des bestiaux et surtout des vaches laitières, aux résidus fermentés des brasseries et distilleries.

On utilise également les gousses de cotonnier comme engrais, quelques jardiniers s'en servent également pour protéger leurs plants de fraisiers contre la gelée; à la Nouvelle-Orléans les nègres fabriquent avec les cendres de ces gousses une lessive alcaline qu'ils utilisent dans la blanchisserie.

LES AMANDES

L'amande de la graine de coton, pour être de bonne qualité, doit être de forme régulière, d'une belle couleur blanche à la surface et légèrement jaune à l'intérieur; son goût doit être doux et agréable.

Si on examine avec attention la section d'une amande de cotonnier, on peut remarquer, disséminés dans la masse jaunâtre intérieure, une foule de petits points d'un brun rougeâtre; ce sont ces petits points colorés qui donnent à l'huile de coton brute sa couleur particulière.

En plaçant ces taches au foyer d'un puissant microscope, elles apparaîtront comme formées par un liquide rouge foncé, gras, résineux. Ce liquide est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, mais il se dissout dans les alcalis et s'y combine.

Si l'on broie dans un mortier les amandes après les avoir décortiquées avec soin, on obtient un liquide jaune verdâtre : c'est l'huile de coton. Cette huile, au bout de très-peu de temps, se transforme en un liquide de couleur brun rouge; cette couleur est bien due à l'oxydation causée par la présence de l'air atmosphérique, car de l'huile obtenue à l'abri de l'air et conservée de même retient sa couleur jaune verdâtre originelle.

Ne retrouvons-nous pas là tous les caractères de l'acide gossypique décrit par le docteur Wagner, et cette matière colorante résineuse n'est-elle pas la même qui se rencontre dans la racine du cotonnier? Nous verrons, lorsque nous serons appelés à parler des résidus d'épuration de l'huile de coton, ce que devient cette matière et ce que le remarquable travail de Kuhlmann, de Lille, est arrivé à déterminer à ce sujet.

DE L'HUILE DE COTON. — SA FABRICATION.

L'idée première de la fabrication de l'huile de coton avait été de presser en même temps la graine de lin et la graine de coton, afin d'obtenir une huile propre à la peinture, huile qui devait posséder toutes les propriétés des huiles siccatives tout en coûtant fort bon marché.

Cette idée a été abandonnée, mais il est fort probable qu'on y reviendra, car, avec les moyens que l'on possède aujourd'hui d'oxyder les huiles en les faisant cuire avec des corps oxydants tels que le peroxyde de manganèse, le borate de manganèse, le sulfate de manganèse et d'autres corps, on serait assuré de la réussite.

En Angleterre, où l'on emploie la vapeur surchauffée à la cuisson des huiles destinées à la fabrication des vernis et non la chaleur directe comme en France, les résultats acquis sont très-satisfaisants, et l'on obtient des mélanges d'huiles de lin et de coton fort belles et remplissant toutes les conditions désirées. L'huile de coton cuite seule aurait l'inconvénient, une fois appliquée à la peinture d'être très-hygrométrique, c'est-à-dire que par un temps chaud et humide la peinture, faite par ces huiles, est poisseuse ; d'un autre côté, les peintures faites avec les huiles de coton ne se gercent jamais.

Nous allons maintenant suivre les graines dans toutes les transformations qu'elles vont subir pour donner l'huile qu'elles contiennent.

Ces graines arrivent à l'huilerie dans des sacs, le premier soin est de les en retirer et de les étaler avec des pelles de bois sous des hangars bien aérés. On les change de place assez souvent à la pelle pour prévenir toute fermentation ; comme nous l'avons déjà dit, une chaleur humide peut déterminer dans une graine d'Upland encore un peu recouverte de duvet cotonnier une température assez élevée pour amener la combustion spontanée.

On doit donc de temps en temps s'assurer si la température ne s'élève pas trop ; voit-on qu'elles s'échauffent d'une manière inquiétante, il faut aussitôt les étendre afin de leur faire occuper le plus de surface possible et hâter par là leur refroidissement.

La première opération que subissent les graines consiste à les séparer des corps étrangers qui peuvent se trouver mélangés avec elles. Pour cela, on les fait passer à travers un tambour garni de toiles métalliques ; les graines passent à travers les mailles, tandis que les pierres et autres corps étrangers restent dans le tambour.

Comme l'on avait remarqué que parfois des clous se trouvaient avec les graines, on promène un aimant assez puissant pour attirer ceux-ci.

Une chaîne à godets vient ensuite prendre les graines à la sortie du tambour et les monter aux étages supérieurs de l'huilerie où se trouvent les *ginns*, s'il reste encore beaucoup de fibre cotonnière après la graine; si celle-ci a été parfaitement *ginnée*, elle passe directement aux décortiqueurs, appareils très-ingénieux destinés à séparer l'enveloppe des graines.

Les décortiqueurs employés sont généralement de deux grandeurs ; les plus grands

suffisent pour alimenter pendant vingt-quatre heures deux presses hydrauliques à trois compartiments, les plus petits ne peuvent suffire au même travail que pendant douze heures.

A la sortie des décortiqueurs, les coques et les amandes se trouvent mélangées ensemble ; le tout passe dans une machine à soufflerie où un violent courant d'air sépare les coques plus légères des amandes qui tombent au fond de l'appareil.

Les amandes sont alors portées au moulin à broyer et passent de là à travers des cylindres lamineurs qui méritent une courte description.

L'appareil se compose de deux cylindres creux en fonte acierée à la surface, qui tournent avec une vitesse égale et dont l'écartement peut être réglé à volonté. L'un des cylindres reçoit le mouvement et le communique à l'autre au moyen d'un engrenage. Au dessus des cylindres se trouve une espèce de hotte en bois où sont introduites les amandes; celles-ci, au moyen d'un petit rouleau cannelé et se mouvant avec la même vitesse que les cylindres lamineurs, répartit les amandes d'une manière uniforme sur leur surface.

Une machine de ce genre, avec deux cylindres lamineurs de $0^m.75$ de longueur, 0^m 20 de diamètre et une vitesse de 40 à 50 tours à la minute, peut réduire en farine 12 buschels (264 kilogrammes) d'amandes par jour.

Un cheval-vapeur suffit pour faire marcher cette machine, et si on sait bien régler l'écartement des cylindres, la graine en sort parfaitement broyée et la farine est d'une assez grande finesse. Autrefois, avant de faire passer les graines dans la machine à laminer, on commençait par les broyer sous deux meules verticales, mais ce premier broyage paraît aujourd'hui généralement abandonné.

Pour s'assurer si l'opération a été bien conduite, il suffit de mettre un peu de farine sous la dent ; on ne doit ressentir aucune granulation.

Il est bon de faire observer ici que nous donnons la fabrication de l'huile de coton avec des tourteaux décortiqués qui ont toujours une plus grande valeur commerciale. Les huileries anglaises et françaises ne décortiquent pas leurs graines; elles pressent le tout ensemble. Presque tous les tourteaux américains proviennent de l'*Upland* et sont décortiqués.

La graine une fois moulue est donc réduite à l'état de farine ; elle est alors introduite dans les chauffoirs ; de cette opération dépend absolument la quantité et la qualité d'huile qu'on veut obtenir.

A Marseille, où la main-d'œuvre est peu élevée, on presse cette farine une première fois à froid ; l'huile qu'on obtient par cette première pression est toujours bien plus belle, mais la quantité obtenue est faible. Notre avis est que cette huile pressée à froid, de très-belle qualité, devrait être la seule utilisée pour l'alimentation ; l'on réserverait aux usages industriels l'huile de seconde pression à chaud.

La célèbre marque d'huile de table consommée aux États-Unis et qui peut lutter avec les huiles d'olives importées, l'*Union Salad Oil*, de Providence-Rhode Island, est obtenue par une pression à froid d'un mélange à poids égal de graines de sésame et de coton de choix.

Aux États-Unis, où la main-d'œuvre et le combustible surtout dans le Sud sont à un prix élevé, le but du fabricant est donc d'obtenir la plus grande quantité d'huile avec aussi peu de dépense de main-d'œuvre et de combustible que possible; c'est donc pourquoi, dans presque toutes les huileries on porte aux chauffoirs directement au sortir des lamineurs.

Ces chauffoirs sont construits de différentes façons ; nous en avons vu qui étaient formés de grandes tables à doubles fonds chauffées par la vapeur ; des agitateurs munis de palettes venaient sans cesse brasser la masse de la farine et amener tour à tour les différentes parties en contact avec la table chauffée. Ce système permet qu'une petite partie de la graine soit chauffée en même temps, mais nous ne recommanderions pas ce système parce qu'ils présente une trop grande surface de refroidissement.

Les meilleurs chauffoirs, à notre avis, sont ceux qui sont attenants aux presses et qui chauffent en une seule fois la quantité nécessaire à alimenter les quinze boîtes garnissant une presse.

Ces chauffoirs sont faits de fonte de fer; tout l'appareil est supporté par un bâti en briques; ils consistent en une bassine à fond convexe, le fond est percé d'un trou pour laisser passer l'arbre qui met l'agitateur à palettes en mouvement, la bassine est renfermée dans une boîte entre les parois de laquelle circule un courant de vapeur; l'eau provenant de la condensation s'écoule par une ouverture placée au fond de l'appareil.

Ayant introduit la farine dans l'appareil, on met en marche l'agitateur à palettes, on laisse arriver la vapeur et on maintient la température entre 180 et 190° Fahrenheit (96 à 102° centigrades), ceci pendant dix à vingt minutes; la farine est introduite rapidement dans les sacs à presser.

Ces sacs sont fabriqués en un certain tissu croisé en laine de la plus grande solidité; il n'y a que deux maisons aux États-Unis qui fabriquent ce tissu spécial.

L'étoffe a de $0^m.96$ à $1^m.02$ de largeur et se vend au poids; la livre coûte 1 dollar 10 cents à 1 dollar 40 cents; les sacs découpés sont cousus sur des moules en bois de la dimension voulue. Les vieux sacs sont revendus de 6 à 8 cents la livre lorsqu'ils sont absolument hors d'usage, ils sont réparés journellement par des ravaudeuses qui emploient à leur réparation la même laine qui a servi à les tisser.

Ces sacs posséderaient une plus grande résistance si on pouvait les fabriquer comme les sacs sans coutures d'Amiens qui servent à quelques fariniers.

On ne remplit pas complètement ces sacs, car, par la pression hydraulique, ils éclateraient; on réserve à la partie supérieure un pli qui, rabattu, ferme le sac; avant de les introduire dans l'étreindelle, on l'étend sur une table et on égalise à la main la farine chaude qui est à l'intérieur. La farine une fois uniformément répartie, le sac est introduit dans l'*étreindelle* et cette dernière est placée sur le plateau de la presse hydraulique.

Les étreindelles sont généralement faites en crin de cheval et munies d'une poignée rivée ou cousue; les rivets sont généralement en cuivre, ce qui est un tort, car le cuivre en contact avec l'huile s'oxyde très-rapidement; il vaut donc mieux employer les rivets de fer ou de plomb.

Le prix des *étreindelles* en crin est assez élevé; aux États-Unis elles reviennent à 130 francs pièce, ne durent pas plus d'une année; si on les répare et surtout si on les bat de temps en temps avec des maillets en bois, on peut prolonger leur durée.

En Angleterre on se sert d'étreindelles en tôle côtelée qui durent fort longtemps; nous avons également vu des étreindelles en bois, en paille et en jute.

Nous ne décrirons pas ici les machines hydrauliques ou les presses à coins et à vis employées dans les huileries; nous renvoyons pour cela aux ouvrages spéciaux; qu'il nous suffise de dire que, pour obtenir un beau rendement d'huile, la pression à laquelle la farine doit être soumise doit être d'environ 8,500 livres par pouce carré; les presses hydrauliques, lorsqu'elles sont arrivées à leur maximum de pression, sont laissées en cet état pendant vingt minutes, on retire alors les étreindelles; en Angleterre, la maison Hirsh presse plus rapidement.

Pour sortir le tourteau du sac dans lequel il a été pressé, on appuie le sac sur le rebord d'une planche et on le retourne; le tourteau encore chaud est porté dans une chambre où un ouvrier, armé d'une serpette, équarrit les bords, coupe le haut et le bas du tourteau.

Ces déchets qui, étant aux extrémités du sac, n'ont pas été suffisamment pressés sont reportés au broyage.

Le tourteau ne doit pas avoir plus de 1 centimètre $^1/_2$ d'épaisseur et doit peser de 7 à 7 livres $^1/_2$ anglaises; ayant peu de consistance lorsqu'il est encore chaud, il devient fort dur lorsqu'il est refroidi.

Les tourteaux équarris sont posés sur des cadres de bois en ayant le soin de ne pas les placer trop près les uns des autres, afin qu'un courant d'air les refroidisse et empêche la moisissure s'ils étaient exposés dans un lieu humide.

Un sac de graines pèse en moyenne 92 livres américaines, et un bon ouvrier peut, avec une presse hydraulique Taylor, presser en dix heures de travail 250 sacs ou 11 tonnes et demie de graines.

Dans l'opération du pressage, une chose fort importante à observer est que la graine, au sortir des chauffoirs, conserve le plus possible sa chaleur.

Cette précaution est tellement indispensable que, dans plusieurs usines que nous avons visitées, les presses hydrauliques sont entourées de tuyaux de vapeur en jeux d'orgue, afin que la presse soit complétement enveloppée d'une température égale.

On avait remarqué, du reste, que la presse placée à côté du chauffoir produisait régulièrement une proportion d'huile plus considérable que ses voisines.

Il est assez difficile de déterminer d'une façon certaine la quantité d'huile que l'on obtient, car cette production varie avec la qualité de la graine et la température.

Ainsi, si l'été a été chaud et sec, la graine est très-belle et l'huile de première qualité; dans les saisons humides, la production de l'huile paraît bien plus abondante, mais cette huile est aqueuse; elle est très-trouble et accuse une grande tendance à rancir.

D'après nos recherches personnelles, nous pouvons néanmoins établir les chiffres suivants pour une production moyenne d'huile de coton.

Prenons ce que fournit une tonne de graine de coton.

		Kilogrammes.
Cosses		485.5
Coton obtenu		10.5
Farine donnant	Tourteaux	365
	Huile	135
		1.000 kilogrammes.

PROPRIÉTÉS DE L'HUILE DE COTON

L'huile de coton est très-combustible; elle est soluble dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone; l'alcool, même à chaud, ne dissout pas l'huile de coton, il lui enlève seulement une partie de sa matière colorante.

L'huile de coton est rougeâtre en grandes masses et jaune foncé sale dans de petites épaisseurs; cette couleur varie aussi avec les différentes espèces d'huiles et d'après leur degré de pureté. Ainsi l'huile du *Gossypium Barbadense*, que l'on fabrique à Marseille et en Angleterre, est très-noire, d'une densité élevée, et contient beaucoup de matières étrangères; de plus, elle possède un goût et une odeur particulière que n'ont pas les huiles américaines produites avec les graines de l'Upland. La qualité de l'huile varie également avec les différentes espèces de *Gossypium*; la chaleur et l'air ayant une grande influence sur la qualité de la graine, sont également des causes d'où dépendent la qualité de l'huile de coton.

L'huile de coton est environ trente fois moins fluide que l'eau. Quant à sa densité, elle varie avec la température.

Nous avons chauffé pendant plusieurs jours de l'huile de coton à une température de 212° Fahrenheit (100° centigrades) au moyen d'un courant de vapeur. L'ayant ensuite lavée avec de l'eau bouillante, filtrée, puis desséchée ensuite complétement pour la priver de l'eau qu'elle aurait pu retenir par suite du lavage, nous avons trouvé que la densité de l'huile ainsi traitée à 52° Fahrenheit était de 0.9343305.

Voici l'échelle des densités de l'huile de coton à différentes températures :

30 degrés	92.06	14 degrés	93.13
29 —	92.13	13 —	» 20
28 —	» 20	12 —	» 26
27 —	» 24	11 —	» 33
26 —	» 33	10 —	» 40
25 —	» 40	9 —	» 46
24 —	» 46	8 —	» 53
23 —	» 53	7 —	» 60
22 —	» 60	6 —	» 66
21 —	» 66	5 —	» 73
20 —	» 73	4 —	» 80
19 —	» 80	3 —	» 86
18 —	» 86	2 —	» 93
17 —	» 93	1 —	94.00
16 —	93.00	0 —	» 06
15 —	» 06		

RÉACTIONS DE L'HUILE DE COTON

La manière dont l'huile de coton se comporte avec certains réactifs est vraiment curieuse; mais il faut bien observer que l'huile renfermant une certaine quantité de matières étrangères, ces matières doivent nécessairement jouer leur rôle dans les diverses réactions auxquelles on veut soumettre cette huile.

Avec l'acide sulfurique concentré, l'huile prend une teinte violette qui augmente en agitant le mélange. Au bout de vingt-quatre heures, l'huile s'est épaissie et est devenue d'une couleur brun foncé.

L'acide sulfurique et le bichromate de potasse donnent lieu à une réaction énergique; il y a production d'acide sulfureux et la couleur passe au rouge sang. Après vingt-quatre heures, le mélange s'est pris en une masse noire compacte.

L'acide nitrique concentré produit une couleur vert olive qui tourne à l'orange pâle. Au bout de vingt-quatre heures, l'huile est solidifiée avec une teinte orange foncé. Avec une solution de potasse caustique d'une densité de 1.21, l'huile de coton s'épaissit, devient jaune paille et la solution alcaline se sépare en prenant une teinte plus foncée. Si on vient agiter le mélange avec une baguette de verre, les couches supérieures, plus en contact avec l'air extérieur, prennent une couleur bleue qui passe ensuite au violet; vingt-quatre heures après, la masse est solidifiée, la majeure partie de la solution alcaline s'est rassemblée au fond du vase avec une teinte orange foncé, tandis que la partie supérieure du mélange prend une couleur violette de plus en plus foncée.

La soude caustique donne lieu aux mêmes réactions.

Avec l'ammoniaque, l'huile de coton se colore en jaune verdâtre.

Le proto-nitrate de mercure fait virer la couleur de l'huile au jaune verdâtre. Au bout de vingt-quatre heures, l'huile est solidifiée et sa couleur est devenue vert olive foncé.

Avec l'eau de chaux, l'huile se solidifie rapidement et devient jaune.

Le gaz acide sulfureux ne décolore pas l'huile de coton, pas plus que les sels métalliques, tels que le chlorure de zinc, l'acétate de plomb, le bichlorure d'étain, le sulfate de zinc.

L'huile de coton brute gèle à 2 ou 3° centigrades. Cette propriété, comme on le verra ultérieurement, est utilisée pour séparer l'oléine de la margarine.

L'huile raffinée, qui est de couleur jaune paille, est plus riche en oléine qu'en margarine et stéarine; son poids spécifique, à 61° Fahrenheit (16° centigrades), est de 0.92647.

USAGES DE L'HUILE DE COTON

L'huile de coton brute est principalement utilisée dans la fabrication des savons durs et mous. Ces savons sont excellents et leur fabrication en est des plus simple, les graines des huiles de coton en parties grasses solides favorisent l'empâtage et suppriment les

grandes proportions de suifs ou palmes que l'on est obligé d'ajouter généralement aux huiles végétales.

L'huile de coton sert également aux mélanges avec les huiles de lin, quoiqu'elle soit par elle même peu siccative, surtout après avoir été épurée par les alcalis; on la rend siccative comme les huiles de lin au moyen d'un chauffage avec des corps oxydants, tels que la litharge, le borate de manganèse ou l'oxyde de manganèse.

Le défaut de l'huile de coton employée dans la peinture est d'être très-hygrométrique, et, par un temps humide, la peinture à l'huile de coton devient poisseuse.

L'huile de coton est employée comme huile à brûler et elle est supérieure pour cet usage aux huiles de lin, mais inférieure aux huiles de colza.

On peut en résumé dire que l'huile de coton est surtout utilisée pour les mélanges aux autres huiles, et, dans nos analyses, nous avons rencontré sa présence dans toutes espèces d'huiles végétales, animales et même minérales; elle est également utilisée dans les compositions servant aux graissages.

Comme il est fort facile de faire varier la densité de l'huile de coton en la privant, par des traitements mécaniques ou chimiques, de ses parties solides, stéarine, margarine, de la décolorer, de la désinfecter, il devient très-difficile après de la reconnaître dans les mélanges. Messieurs les experts en savent quelque chose et il est fort rare qu'ils tombent d'accord sur cette question.

L'huile de coton, dont la production est considérable et dépasse de beaucoup la production de toutes les autres huiles végétales, paraît pourtant être la moins connue, car les négociants ont toujours tenu sa production et sa fabrication assez secrète, car elle leur sert à opérer des mélanges ou les bénéfices réalisés sont considérables. Comme la production du coton augmente chaque année et que la culture de cet arbrisseau se généralise de plus en plus, la production de la graine devient donc de plus en plus considérable; par suite, ses dérivés, l'huile et les tourteaux.

Presque toute l'huile de graine de coton, fabriquée aux États-Unis, est exportée à Nice, Gênes, Marseille, Libourne, où elle est mélangée avec les huiles d'olives pour l'alimentation.

De la margarine et de la stéarine de coton on fabrique des beurres artificiels dont la vente, sous le nom de *margarine*, a pris depuis quelques années une extension considérable.

LES TOURTEAUX

Comme on a pu le voir, on obtient, en moyenne, pour 1000 kilogramme de farine de graine de coton, 730 kilogrammes de tourteaux, qui pèsent chaque de 3 kilogrammes $^1/_2$ à $3^k.750$. Ces tourteaux sont d'une couleur jaune verdâtre, lorsqu'ils sortent des *étreindelles*, mais leur couleur devient de plus en plus foncée avec le temps (tourteaux de graine décortiquée).

La majeure partie des tourteaux fabriqués dans les États Sud des États-Unis sont expédiés en Angleterre, qui en fait une très-grande consommation pour l'élevage de ses bestiaux; les tourteaux de graine non décortiquée servent d'engrais.

Les tourteaux, après avoir été soumis à l'action des presses, contiennent encore de 10 à 15 pour 100 d'huile. Nous avons même rencontré des tourteaux contenant 20 pour 100 d'huile, ce qui indiquait une fabrication négligée et une pression tout à fait insuffisante. Quand ces tourteaux servent à l'alimentation des bestiaux, la matière huileuse n'est pas perdue, puisqu'elle contribue à l'engraissement de l'animal; mais lorsque ces tourteaux servent d'engrais pour l'agriculture, l'huile est complétement perdue et peut être nuisible au sol, surtout pour les plantes vivant dans un sol calcaire.

On a établi dans plusieurs endroits des extracteurs au sulfure de carbone pour traiter les tourteaux réduits en farine, pour en retirer la totalité de l'huile qu'ils contenaient encore.

A Marseille, où les appareils extracteurs au sulfure de carbone de MM. Deiss sont admirablement disposés pour traiter de grandes quantités de tourteaux, les différentes graines

oléagineuses laissent un résidu qui s'élève annuellement à plus de 200,000 kilogrammes; ces résidus fournissent environ 25,000 kilogrammes d'huile, qui retourne à la fabrication des savons.

La farine de graine de coton provenant du tourteau broyé est employée soit seule, soit mélangée à la farine de tourteaux de graine de lin pour la confection des cataplasmes; la farine de tourteaux de graines de coton sert également dans la falsification des moutardes.

Nous ferons de nouveau observer ici que la routine de l'éleveur français l'empêchera encore pendant de longues années de se convaincre des bons résultats qui sont obtenus par l'emploi des tourteaux de coton dans l'engraissement des bestiaux. Nous devons toutefois faire exception pour les éleveurs suivants, auxquels nous avions conseillé, avec MM. Darier de Rouffio, de Marseille, l'emploi de cette alimentation, et qui, après un emploi méthodique et des observations très-minutieuses, sont arrivés à des résultats inespérés. MM. Ernest Rigaud, au monastère de Clermont; M. Hurlin, à la ferme de Saint-Germain; M. l'intendant militaire Viguier, à Toulouse; M. Tamssel, à Vaucluse; M. Lambert, à Paban, près Saintes; M. Louis Sers, président de la Société d'agriculture des Basses-Pyrénées; M. Hardou fils, à Courquetaine; M. A. Vitalis, à Lodève; M. J. Guiraud de Lèvizac, M. Creuset, M. Houdaille de Railly, secrétaire-adjoint de la Société des agriculteurs de France, et plusieurs éleveurs producteurs de lait, notamment M. Nicolas, propriétaire de la ferme d'Arcy-en-Brie (Seine-et-Marne), qui a vu la qualité et la quantité du lait de ses vaches considérablement augmentée depuis l'emploi des tourteaux de coton. (Voir la brochure publiée à Marseille, chez Marius Olive, rue Sainte, 39, *Tourteaux alimentaires.*)

Nous terminons ici la première partie de notre travail sur la graine, l'huile et les tourteaux de graine de coton. Dans une prochaine publication, nous indiquerons la façon dont on extrait la partie solide des huiles de coton, les divers moyens employés pour raffiner et blanchir l'huile de coton, ainsi que les proportions dans lesquelles elle est employée dans la fabrication des savons. Nous donnerons également le mode de traitement des résidus (*foots*) du *pitch* de distillation tel qu'il est fabriqué chez Sir Charles Price à Londres; le travail de M. Kuhlmann sur la matière colorante extraite des résidus, ainsi que les divers moyens connus de reconnaître la présence de l'huile de coton dans les mélanges.

C. Wideman, 46, rue Poissonnière.

L'EAU ET L'AIR

SIX leçons professées devant un jeune auditoire.

Par M. le docteur John Tyndall,

Professeur de physique à l'Institution royale de la Grande-Bretagne.

LEÇON IV.

Dans notre dernière leçon j'ai essayé de vous expliquer que les rayons du soleil qui ont une réelle influence pour produire l'évaporation sont des rayons complètement impropres à provoquer la vision. Ce sont des rayons qu'on appelle invisibles, et, crainte d'avoir été mal compris, je vais revenir un instant sur ce point des rayons visibles et invisibles. Je prendrai, comme je l'ai déjà fait, une tranche de lumière blanche, et je vous la montrerai, d'abord, sur l'écran. La voici ; puis je tournerai le rayon de côté et je l'enverrai à travers un corps qu'on appelle un prisme. Celui-ci séparera les différentes couleurs les unes des autres, et vous verrez sur l'écran ce splendide effet qu'on nomme le spectre. Le voici. Après cela j'ajouterai un autre prisme au premier, et j'espère ainsi

obtenir, comme nous l'avons déjà fait, un spectre plus grand. J'ai introduit ce second prisme, et vous pouvez admirer ce magnifique deploiement de couleurs produit par une tranche de lumière blanche ordinaire. Or, il faut maintenaut que je vous fasse comprendre que toutes ces admirables couleurs émanent de cette chose que j'ai appelée notre petit *soleil domestique*, autrement dit de la lumière électrique. Supposez que je sois dépourvu du sens de la vision, mais que je sois doué d'une sensibilité extrême relativement à la chaleur; je pourrai me promener à travers ce spectre et vous raconter ce que j'ai éprouvé en tant qu'homme aveugle supposé. Je commencerai simplement ma promenade à cette portion obscure du spectre (adjacente au rouge) ou, au moins, tout à fait au-delà du spectre. Étant donné que mon sens de la chaleur est excessivement délicat, je vous dirais que je suis en train de ressentir une très-forte quantité de chaleur de cette lampe électrique. Vous ne voyez pas les rayons, mais la chaleur tombe sur ce point situé au delà du rouge. La quantité de chaleur qui tombe sur ce point est supérieure à celle que reçoit n'importe quelle autre partie du spectre visible que vous avez devant les yeux.

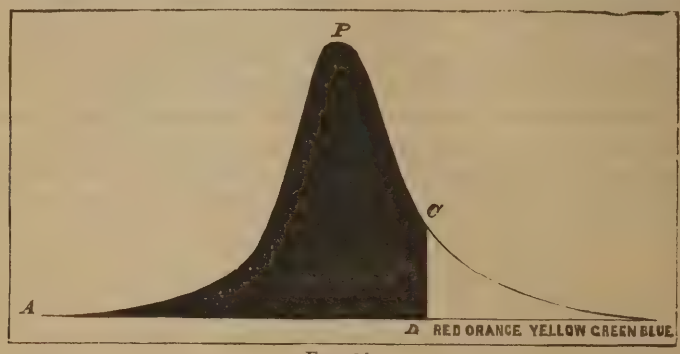


Fig. 24.

Supposez avec moi que je commence mon parcours ici à cette distance, en A (Fig. 24). Je sentirais déjà une certaine quantité de chaleur, je continuerais d'avancer, et la chaleur augmenterait. J'irais plus loin encore et la chaleur deviendrait plus forte. Dans cette position j'aurais le maximum de chaleur qui tomberait sur ma face. Puis passant outre, j'arriverais aux portions visibles du spectre, et je trouverais que j'ai là moins de chaleur. J'atteindrais cette éclatante couleur rouge, et je reconnaîtrais encore qu'une chaleur moindre tombe sur moi. Je continuerais mon parcours à travers le spectre entier jusqu'à ce que j'atteignisse son extrémité à la couleur bleue, et je remarquerais que la chaleur qui vient frapper ma figure a graduellement diminué. Je dépasserais ce bleu terminal du spectre et arriverais dans l'espace obscur qui est derrière lui ; je laisserais les rayons qui sont incapables de provoquer la vision tomber sur ma face, et je ne sentirais qu'une chaleur de plus en plus décroissante. C'est ainsi qu'un homme aveugle parcourant tout ce champ du pouvoir rayonnant pourrait s'en faire une idée au point de vue de la chaleur. Sur tout ce parcours que j'ai suivi, l'œil, cet organe merveilleux, choisit un petit espace qui lui est utile pour la vision; mais, au delà, nous avons dans les deux directions opposées, une grande quantité de radiations, et, dans la portion invisible, les radiations sont si fortes qu'elles ont, au delà de la bande rouge, sept ou huit fois le pouvoir rayonnant de tout le spectre visible. Dans ce diagramme (Fig. 24) la surface de cette montagne noire (C P) représente la puissance de la radiation invisible dont je viens de vous parler. L'autre portion du diagramme représente le pouvoir du spectre visible, et vous pouvez reconnaître d'après la figure que les rayons invisibles égalent en énergie sept à huit fois les rayons visibles.

Dans notre dernière leçon j'ai essayé devant vous de séparer une classe de rayons de l'autre. Voici un liquide admirablement clair qu'on appelle bisulfure de carbone, et voilà une substance connue sous le nom d'iode, qui se trouve ici sous forme de cristaux. Si je verse du bisulfure de carbone dans cette cuve de verre et si j'y ajoute quelques-uns de

nos cristaux d'iode, vous verrez le liquide devenir immédiatement noir. Telle est la solution dont je me suis servi dans ma dernière leçon pour supprimer les rayons visibles et permettre le passage des rayons invisibles. On est vraiment étonné de la rigueur avec laquelle cette solution arrête les rayons visibles, et permet à toute cette montagne de chaleur, pour garder mon expression, de traverser la cuve. Ainsi que je vous l'ai dit, cette préparation est celle qui m'a servi à tamiser ou filtrer la radiation qui était émise par notre petit soleil, et qui nous a permis de voir ce qui pourrait être effectué par les rayons invisibles seuls.

Eh bien, ce sont ces rayons invisibles qui contribuent à élever la vapeur de l'océan dans l'air et dans la région des nuages. Mais comment se fait-il que cette vapeur qui en s'élevant est complètement invisible devienne nuageuse? Vous allez le comprendre immédiatement. Vous avez vu, dans notre dernière leçon, qu'on peut, en appliquant la chaleur, changer un nuage visible en un nuage invisible; j'ai maintenant à vous montrer l'effet produit par la simple expansion de l'air. Ici l'air, dans les régions inférieures de notre atmosphère, supporte le poids de toute l'atmosphère située au-dessus. D'ou il suit que cet air est comprimé ou fortement condensé ; mais lorsqu'il monte, entraînant avec lui une charge de vapeur aqueuse dans les régions supérieures de l'atmosphère, il a à supporter une pression de moins en moins forte, et, par suite, il se dilate de plus en plus, et se refroidit par l'effet même de son expansion. Le refroidissement ainsi produit est suffisant pour coaguler, pour ainsi dire, en nuage la vapeur invisible qui est partie de l'Océan. Prenons, par exemple, les plaines de la Lombardie, en Italie. Je m'y suis quelquefois trouvé lorsque le ciel au-dessus de ma tête était du bleu le plus intense, sans aucune trace de nuage. Je m'y suis trouvé lorsque le vent soufflait dans la direction du Mont-Rose, dans les Alpes; c'est un effet splendide qu'on peut contempler du haut de la cathédrale de Milan. J'ai vu l'air passer sur les plaines de la Lombardie sans le moindre vestige de nuage, arriver en contact avec la montagne, être lancé du pied jusqu'au niveau le plus élevé où il se refroidissait, et j'ai vu les Alpes se couvrir de nuages, quoique cet air en traversant les plaines fut d'une transparence parfaite.

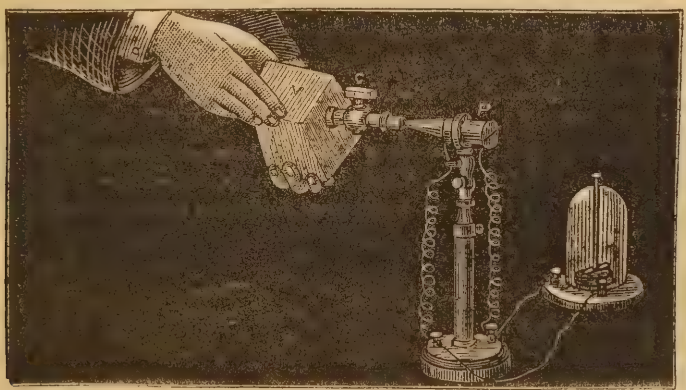


Fig. 25.

Mon collaborateur a comprimé, au moyen de cette petite pompe à pression, une certaine quantité d'air dans ce coffret en fer (V, Fig. 25) et je vais vous montrer que l'air, en le laissant simplement sortir et se dilater, se refroidira tout seul. Vous voyez que lorsque je refroidis la surface de cet instrument qui est relié avec le galvanomètre, l'extrémité rouge de l'aiguille s'éloigne de moi. Le plus léger contact avec la lame froide d'un canif fait mouvoir l'aiguille dans ce sens. Je vais chauffer un peu l'instrument, de manière à ramener l'aiguille vers le côté qui indique la chaleur. Maintenant, voici ce qu'il vous faut comprendre : — J'ai ici de l'air comprimé, il est en ce moment plus chaud que celui qui est répandu dans la salle. Je vais donner à cet air la liberté de s'étendre en ouvrant simplement le robinet et lui donnant ainsi la permission de sortir. Il s'échappera vivement et un refroidissement se produira. Le travail opéré par l'air qui fait des efforts

pour sortir de cette boîte occasionnera un abaissement de température dans celui qui repousse les premières couches d'air extérieur. Ainsi les dernières portions d'air enfermé seront en sortant si refroidies que vous verrez l'extrémité rouge de l'aiguille revenir sur le zéro et le dépasser de l'autre côté.

(On laisse l'air sortir du coffret en fer V, et frapper contre la surface de la pile thermo-électrique P, reliée au galvanomètre.)

Quoique l'air, à l'état comprimé, soit chaud, il est devenu froid en se dilatant et a refroidi la pile. Vous voyez que l'aiguille s'éloigne de la direction de la chaleur; elle atteindra, sans aucun doute, le zéro et le dépassera dans l'autre sens d'une manière considérable, démontrant ainsi le refroidissement de l'air causé par sa propre expansion.

(L'aiguille suit la marche indiquée par le professeur.)

J'ai, dans ce tube en verre, une certaine quantité d'air humide. Nous épuiserons, au moyen de la pompe à air l'air contenu dans ce long cylindre, et puis nous tournerons un robinet afin de permettre à l'air humide qui se trouve dans le tube en verre de passer dans le cylindre vidé. Si je ne me trompe, la simple expansion de cet air humide effectuée par ce moyen occasionnera un refroidissement dans le tube en verre, refroidissement qui sera suffisant pour produire un nuage visible d'humidité. Quand je le lui dirai, mon préparateur tournera le robinet, une certaine quantité d'air humide se précipitera du tube dans le cylindre épuisé qui est en rapport avec la pompe à air, et remplira ce cylindre. En vertu de l'expansion, l'air qui est laissé derrière dans le tube se refroidira exactement comme celui qui se trouvait dans le coffret en fer, et par suite de ce refroidissement vous aurez un nuage qui se précipitera d'une manière visible.

(On fait alors l'expérience, et l'intérieur du tube est éclairé par la lumière électrique.)

Vous voyez un magnifique nuage qui est précipité du moment où l'on ouvre le robinet.

Eh bien! cela vous montre comment les nuages peuvent être formés simplement par l'expansion de l'air. Lorsque l'air s'élève jusqu'à une région supérieure, il se dilate de cette façon, en vertu de la diminution de la pression qui pèse sur lui, et la vapeur aqueuse contenue dans cet air se précipite ainsi sous forme de nuage. Ce n'est pas tout, ces nuages descendent sur nous, le plus souvent, à l'état de pluie, mais ils nous arrivent quelquefois à l'état de neige. La vapeur aqueuse, lorsqu'elle est ainsi condensée dans les régions supérieures de l'atmosphère, n'est pas seulement convertie en particules d'eau, et, si le refroidissement est suffisant, elle est changée en particules solides. Rien de plus beau que ces cristaux de neige qui sont produits dans l'air, par un temps calme, lorsque la vapeur aqueuse de l'atmosphère est congelée. Il y a des années que le docteur Scoresby a observé les magnifiques formes que montre la neige descendante dans les régions arctiques. M. Glaisher a fait aussi de superbes dessins de ces cristaux de neige qu'on trouve en Angleterre.

Fig. 26.

Dans l'hiver de 1859 j'eus envie de constater le mouvement d'un glacier à moitié de cette saison. Je me trouvais, je crois, près de la Mer de glace le 28 décembre 1859, et pendant une partie de la journée la neige tomba en abondance; dans l'espace d'une demi-heure mon chapeau en portait une couche d'un pouce d'épaisseur. En examinant cette neige je remarquai que chacune de ses particules consistait en cristaux d'une étonnante beauté. Je vais vous montrer quelques-uns de ces dessins (Fig. 26), mais ils ne sont pas comparables avec les cristaux de neige qui tombaient alors sur mon chapeau. Ce n'est qu'une image grossière et tout à fait inférieure du cristal lui-même. Dans tous les cas, sachez bien que la disposition cristal.

line est exacte. On a toujours six de ces feuilles, et ce nombre est invariable. La forme des feuilles peut varier, mais l'accouplement par six est immuable. On va vous montrer d'autres dessins, et vous observerez toujours cette forme stellaire à six feuilles de la neige. Il n'y a pas d'exception à cette règle.

Je vais maintenant essayer de vous faire comprendre comment les hommes de science s'expliquent ce merveilleux pouvoir architectural, si je puis m'exprimer ainsi, qui est déployé dans la construction délicate de ces cristaux. Nous avons ici un certain nombre de ces corps cristallisés. Voici ce bloc, par exemple, c'est un morceau de cristal de roche, et voilà un spécimen de cristal artificiel. Voici un cristal de sulfate de cuivre, et, devant, vous avez une masse de cristaux d'alun; j'ai là, d'autre part, un certain nombre de cristaux artificiels. Il me faut donc, actuellement, réaliser le mode suivant lequel les hommes de science se figurent la création de ces merveilleux cristaux. Voici ce que chacun de vous connaît, assurément, plus ou moins, un barreau aimanté, et une aiguille magnétique. Si je tiens cet aimant ainsi dans ma main, et si je porte l'aiguille magnétique vers lui, vous remarquez que son extrémité rouge est attirée. Il y a une certaine vivacité de vibration qui devient de plus en plus faible à mesure que l'aimant se rapproche de l'aiguille, et au moment où j'arrive au dessus du centre de l'aimant vous voyez que l'effet est renversé. L'extrémité bleue de l'aiguille est maintenant attirée au lieu de l'extrémité rouge. Si je descends l'aimant l'aiguille tourne, et l'extrémité rouge est de nouveau attirée. Ainsi vous voyez que la moitié de cet aimant attire une extrémité de l'aiguille, que l'autre moitié attire l'autre extrémité, et que l'attraction et la répulsion s'exercent concurremment.

J'ai à vous définir une expression dont j'aurai à me servir à propos de cette double force. Cet effet simultané d'attraction et de répulsion est ce qu'on appelle *polarité*. Le magnétisme est nommé force polaire à cause de cette double action. Dans le cas de l'attraction universelle il n'existe rien de ce genre. Le soleil attire les planètes, et chaque particule de matière attire chaque autre particule sans l'exercice de cette double force. L'attraction universelle n'est pas une force polaire. L'attraction magnétique est une force polaire.

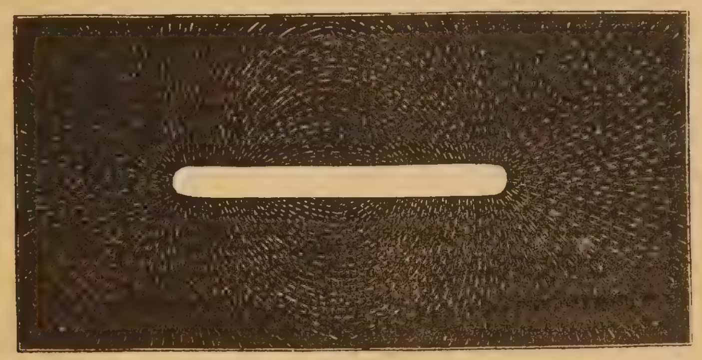


Fig. 27.

Mon préparateur va projeter sur l'écran l'image d'un petit aimant. Le voilà (Fig. 27) ; et chacun de vous a fait certainement l'expérience de lancer de la limaille de fer sur des barreaux aimantés. Voici notre aimant, Je vais secouer sur lui de la limaille de fer et vous remarquerez comme cette limaille s'arrange sur l'aimant d'une certaine façon déterminée; vous le voyez, c'est vraiment admirable. Chaque petite particule de limaille a là deux pôles, et ces particules agissant l'une sur l'autre, en vertu de l'action polaire, s'arangent ainsi d'une manière toute particulière. Voilà un exemple de l'action qu'on appelle une force polaire. Vous observerez que cette force polaire fait que ces petites particules de limaille se disposent en courbes définies. Voici, maintenant, ce qu'il vous faut comprendre : — Partant de cette idée (celle d'une force polaire attribuée à cette limaille

les hommes de science, qui se servent bien plus des yeux de leur intelligence que de ceux de leur corps, voient dans le pouvoir qui construit ces assemblages de cristaux de neige une sorte de force polaire. Si n'était l'impossibilité d'expérimenter sur la glace dans une salle aussi chaude que celle-ci, je pourrais produire devant vous ces magnifiques cristaux d'eau dont vous pouvez admirez la beauté, par une froide matinée, sur les vitres de vos croisées. Nous avons opéré sur ces cristaux et les avons produits de différentes manières. Mais au lieu de me servir d'eau j'expérimenterai sur quelque autre chose. Nous avons ici divers genres de superbes cristaux. Voici un cristal de sel gemme que nous avons employé dans notre dernière leçon, et si vous l'observez de près et attentivement, vous verrez qu'il s'y trouve, comme dans un diamant, des plans de surfaces éclatantes. Ces plans sont les plans de clivage, et l'on peut couper le cristal parallèlement à ces plans de clivage et produire ces magnifiques surfaces étincelantes. Ce sel gemme peut être divisé en magnifiques cubes, absolument comme le diamant. Il peut être anssi clivé en masses correspondant à sa propre forme cristalline.

Je prendrai une couche excessivement mince de liquide, qui sera, je crois, susceptible de cristalliser. Voici quelque plaques très-propres de verre et je verserai sur l'une d'elles une pellicule liquide qui pourra cristalliser. L'eau sera le liquide que nous emploierons dans cette expérience, mais il serait préférable de prendre du sel ammoniac, autrement dit du chlorure d'ammonium. Mon coadjuteur verse une couche mince de ce liquide sur une plaque de verre qu'il tient dans sa main; et il chauffe cette plaque un instant afin d'activer l'évaporation. Puis il va placer la plaque devant un microscope et projetera son image sur l'écran. Vous apercevrez les particules suspendues dans le liquide, et vous verrez certainement, lorsque l'évaporation aura été poursuivie quelque temps, des cristaux surgir à travers cette masse. Vous aurez ainsi un exemple de cet étonnant pouvoir architectural par lequel sont construits les cristaux de neige. Voilà les cristaux qui se forment, ils s'élancent à travers champ ces dards merveilleux qui sont tout autant d'illustrations de ce pouvoir constructeur que je viens de vous signaler et qui tient, comme je l'ai dit, à cette force polaire exercée par les molécules de la matière. Nous laisserons la cristallisation faire son chemin jusqu'à ce qu'elle recouvre l'écran tout entier. La cristallisation de l'eau sur le carreau de vitre, par une matinee de gelée, est tout aussi belle, peut-être plus belle que celle-ci. Mais l'expérience est excellente, grâce à la peine qu'a prise mon coadjuteur, et j'en ai vu rarement d'aussi bien réussie. Il est vraiment merveilleux de voir les cristaux éclater soudain, comme lancés par les coups d'une force vive, et retomber ensuite en se disposant suivant ces formes magnifiques. Je vous montrerai encore un échantillon de ce pouvoir architectural exercé par le particules ultimes de la matière. Voici une petite cuve qui contient une solution. Vous avez vu, dans notre dernière leçon, qu'on décompose l'eau, au moyen de notre pile voltaïque, en ses deux parties constituantes, l'oxygène et l'hydrogène. J'aurais pu recueillir devant vous les deux gaz séparément et vous montrer que ces gaz sont de l'oxygène et de l'hydrogène. De même, nous allons essayer de décomposer cette solution d'acétate de plomb, et, dans ce cas, je prendrai, au lieu de deux plaques de platine qui m'ont servi dans l'autre expérience, deux petites branches formées de fil de platine. On les voit parfaitement sur l'écran. Nous enverrons un courant voltaïque à travers cette solution dans laquelle plongent les deux fils, et nous verrons que le plomb mis en liberté se déposera sur l'un d'eux; mais au lieu de former une espèce d'amas sableux — une masse confuse d'atomes, ces particules de plomb, à mesure qu'elles seront dégagées, se disposeront en fougères cristallines de la plus grande beauté.

Mon préparateur vient d'envoyer le courant à travers le liquide, et il l'a fait avec précaution, afin que vous puissiez voir ces petites fougères de plomb sortir comme des bourgeons du fil de platine. Vous avez une superbe production de cristaux de plomb, qui montrent, comme je l'ai dit, le merveilleux pouvoir architectural que possèdent les atomes lorsqu'ils sont mis en liberté. Rien de plus beau que cette magnifique et lente croissance; ces superbes masses semblables à des fougères imitent le spectacle d'une forme végétale qui pousserait en votre présence. Si je prie maintenant mon préparateur

de renverser la direction du courant électrique ; ces masses vont disparaître du fil et vous verrez le plomb chassé sur l'autre côté à l'état, d'abord, de filaments semblables à des pattes d'araignée. Les cristaux primitivement formés disparaîtront en fondant, et les fougères se produiront sur le pô'e opposé de la pile.

(Le courant est renversé, et les cristaux de plomb disparaissent d'un pôle et viennent se former sur l'autre.)

Cette force de cristallisation que nous avons manifestée ici et montrée par un exemple se met en jeu lorsque l'eau passe de l'état de vapeur à la condition solide dans notre atmosphère, et, non-seulement là, mais encore dans toute masse de glace qui se trouve sur nos lacs. Vous avez devant vous de splendides masses de glace ; elle n'est pas naturelle, elle a été produite artificiellement par la Compagnie générale pour la fabrication de la glace, qui s'est établie à Londres pour la production de cet article. Or, je vais vous montrer comment on fabrique ces masses de glace artificielle. On les produit à très-bon marché, à un prix si peu élevé qu'il permet de faire une concurrence avantageuse à la glace qu'on transporte des lacs de Norvége. Mais ne nous occupons pas de la question commerciale, et passons au sujet qui nous occupe spécialement. Voici un liquide clair qu'on appelle éther sulfurique, et je placerai sur ma pile thermo-électrique couchée un mince bassin de cuivre B (Fig. 28). J'échaufferai un peu le bassin pour que l'extrémité rouge de l'aiguille, en rapport avec la pile par les fils G vienne vers moi. Je verse, maintenant, un peu de cet éther sulfurique dans le bassin de cuivre, et je chaufferai le liquide en le remuant simplement avec mes doigts chauds. Remarquez, je vous prie, l'effet de l'évaporation de cet éther. C'est une substance très-volatile, et, lorsqu'elle s'évapore, son refroidissement est consécutif de son évaporation, de sorte que l'aiguille de la pile qui conservera d'abord sa position actuelle sur le côté de la chaleur, se dérangera et passera de l'autre côté, et cela, en vertu de l'évaporation de l'éther, laquelle est infailliblement accompagnée de refroidissement. Vous voyez qu'ainsi, par la simple évaporation de l'éther, nous avons produit une grande quantité de froid, et vous le reconnaissez à ce que l'aiguille quittant sa première position revient à zéro, dépasse ce point et gagne la direction du froid. Eh bien ! cette glace artificielle est produite par des moyens tout à fait analogues.

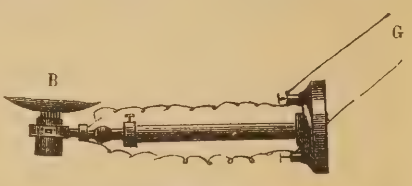


Fig. 28.

On s'arrange de manière à envelopper d'une masse d'éther des vaisseaux qui contiennent de la saumure ou de l'eau et du sel. Ce mélange est fortement refroidi par l'évaporation de l'éther, on le fait circuler autour de récipients contenant de l'eau et par suite du froid qu'elle produit, elle fait passer cette eau à la forme solide. Les preuves de ce merveilleux pouvoir constructeur dont jouissent les parties ultimes de matière ne se trouvent donc pas seulement dans les magnifiques formes cristallines que vous voyez sur le pavé de Londres et sur vos vitres, par une matinée de gelée, elles se trouvent aussi dans chaque particule de glace qui couvre, en hiver, la Serpentine ou les lacs de la Suisse et de la Norvége ; toute cette glace est construite sur cet admirable plan, et je vais essayer de disséquer devant vous une plaque de glace. Je m'aperçois que mon prépréparateur a déjà mis sous vos yeux une plaque de glace, et je vais vous dire comment j'eus l'idée de faire cette dissection ou cette analyse, si vous le préferez. Je me promenais dans les jardins de Kensington, et c'était, je crois, dans l'année 1858, la plupart d'entre vous n'étaient pas encore nés. Et je pensais en moi-même : « la glace absorbe ou intercepte une énorme quantité de chaleur ; que devient cette chaleur ? » Je savais que la glace, lorsqu'elle est une fois arrivée au point où commence sa fusion, ne peut dépasser une température supérieure à celle de ce point.

Vous devez vous souvenir que j'ai placé, dans notre dernière leçon, une plaque de sel gemme et une plaque de verre dans le trajet de notre puissant rayon de lumière. La plaque de sel gemme ne fut pas échauffée, et celle de verre le fut. Et nous conclûmes de

ce fait qu'une certaine quantité de chaleur avait été arrêtée par le verre, et qu'elle ne l'avait pas été par le sel gemme. Je me demandais, en me promenant dans les jardins de Kensington : « qu'arrive-t-il dans la fusion d'un bloc de glace lorsqu'un rayon de soleil le traverse? Le rayon solaire est en grande partie intercepté, que devient-il? Il ne peut pas chauffer la glace; il doit donc la liquéfier dans le sein de sa masse d'une façon particulière. » Alors, je me procurai un bloc de glace bien transparent, et je vins dans la pièce que vous traversez en vous rendant dans cette salle, et le soleil y brillait de tout son éclat. Je disposai une lentille dans le trajet des rayons solaires, et j'y vis, comme vous l'avez vu maintes fois ici, la traînée lumineuse du soleil se dessinant sur la poussière flottante de l'air. Je fixai le point où convergeait la lumière, et disposai mon bloc de glace de façon à ce qu'il reçût en plein le foyer lumineux. J'aperçus aussitôt un certain nombre de petites taches d'un éclat argentin dans le cœur même de la glace. Cela n'était pas du tout la solution du problème qui m'occupait. Je me demandai : « qu'est-il donc advenu de la chaleur? » Je soulevai la glace, je l'examinai avec une loupe, et je vis qu'une petite fleur liquide, charmante et excessivement délicate, entourait chacune de ces taches. La chaleur s'était dépensée à réduire la glace à la condition liquide — en défaisant tout simplement le travail même de cristallisation dont je vous ai montré les échantillons sur l'écran. Les particules de glace s'étaient d'abord réunies suivant un certain plan de construction. Le rayon de soleil avait désuni ces particules ou molécules, renversant ainsi le procédé de cristallisation, et je trouvai autour de ces petites places une magnifique fleur liquide à six pétales.

Maintenant je vais essayer de vous montrer, plus ou moins parfaitement, quelques-unes de ces fleurs liquides produites par la fusion de la glace. Je fais passer un rayon de notre lampe électrique à travers la glace, et vous voyez sur l'écran ces fleurs éclairées par la lumière transmise, par la lumière qui a traversé à la fois les fleurs et la glace. Observez quelles belles formes elles prennent (Fig. 29). Remarquez comme chacune d'elles a six pétales. C'est la résolution de la glace qui s'opère. La glace a intercepté une portion de ce rayon, et cette portion s'est dépensée à produire ces magnifiques étoiles. Quelques-unes sont merveilleusement gaufrées et ressemblent à des feuilles de fougère.

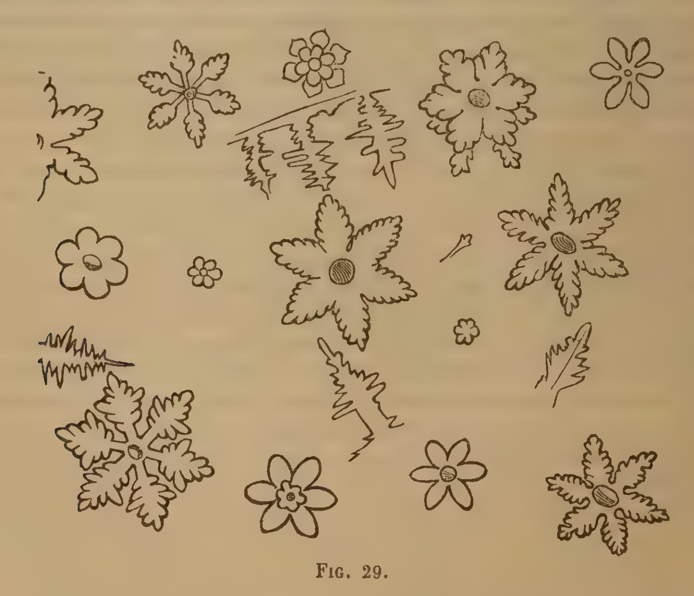


Fig. 29.

Eh bien, les cristaux de neige se forment de même, par un temps calme, sur les sommets alpins, où ils se réunissent et s'entassent d'année en année. Il est une certaine élévation où la quantité de neige qui tombe annuellement est en excès sur celle qui fond. J'ai reçu hier matin une lettre de Suisse, et j'apprends qu'en ce moment, la quantité de

neige qui se trouve sur les montagnes, à Brieg, dans la vallée du Rhône, est comparativement faible, quoique le froid soit très-intense. C'est un point très-important à noter. En fait, la vapeur aqueuse n'est pas, dans l'air, en proportion suffisante pour produire de la neige, malgré que la température soit glaciale.

Laissez-moi, en passant, attirer votre attention sur un point qui a trompé des hommes non-seulement éminents, mais très-illustres. Si vous allez en Suisse ou même dans certaines parties de l'Angleterre, vous trouverez des traces d'anciens glaciers. Si vous voyagez dans le Cumberland, dans les Galles, sur les côtes sud-ouest de l'Irlande, vous verrez des traces de l'ancienne action glaciaire qui sont tout aussi prononcées et tout aussi claires que celles de l'action glaciaire qui se poursuit journellement en Suisse. Quelques savants distingués, essayant de déterminer l'époque à laquelle les glaciers s'étendaient sur presque toute la surface de l'Europe, ont émis leurs idées sur ce sujet. L'une de ces hypothèses, qui est célèbre, c'est que la radiation du soleil, pour des raisons inexpliquées, a diminué, que la puissance solaire a faibli, et que, par suite du froid survenu, nous avons eu l'époque glaciaire. Il est aussi une autre supposition; c'est plus qu'une supposition. On a pensé que l'ensemble de notre système solaire se meut à travers l'espace, qu'il a traversé des régions célestes qui ont une température très-basse, et que c'est pendant son passage à travers ces régions, que l'époque qu'on appelle *glaciaire* s'est produite. Je ne crois pas trop m'avancer en disant que tout enfant ici peut reconnaître la défectuosité de ce raisonnement. Actuellement, d'après la lettre que j'ai reçue de Suisse, le froid est intense dans ce pays, et la quantité de neige qui produit les glaciers est très-faible. Pourquoi? Vous avez la réponse toute prête. Parce que la matière même dont se forment les glaciers est absente. L'air est sec, malgré le grand froid, et la conséquence de cet état c'est qu'il y a fort peu de neige qui tombe, et fort peu de cette nourriture ou de cette matière qui produit les glaciers. Vous devez comprendre que toutes ces masses énormes de glace qui descendent les vallées des Alpes sont entièrement dues à la congélation de la vapeur et à sa précipitation à l'état de neige. J'espère que vous suivrez mon raisonnement. La cause véritable qui donne naissance à ces vastes masses de glace qui forment les glaciers, c'est la chaleur. Rien n'existerait de ces énormes masses de glace si de la vapeur ne surgissait de l Océan tropical. Cette vapeur est poussée vers le nord, elle est congelée dans l'atmosphère et retombe sous forme de neige. La neige s'amoncelle, se durcit par compression pour former des glaciers, et toutes ces opérations sont le fait de l'action de la chaleur. Laissez-moi imprimer cette chose encore plus fortement dans votre esprit. Prenons le cas d'un grand glacier auprès duquel j'ai vécu, je suis heureux de le dire, six ou huit semaines chaque année, — le grand glacier d'Aletch. J'ai plongé mon regard dans cette masse qui forme, toute solide qu'elle est, comme une grande rivière de glace, et me suis demandé quelle était la quantité de chaleur qu'a exigée ce glacier. Comprenez-moi — quelle quantité de chaleur solaire a-t-il fallu pour évaporer l'eau de l'Océan de manière à produire ce glacier? cette quantité, la voici. Supposez une masse de fer d'un poids cinq fois plus fort que celle du glacier d'Aletch et supposez la masse du glacier quintuplée — rendue cinq fois plus pesante qu'elle l'est : supposez cette masse de fer élevée à la température de la fusion de la fonte — à celle de la chaleur blanche. La quantité de chaleur solaire qui a été nécessaire pour produire le glacier actuel d'Aletch serait exactement égale à celle qui serait capable d'élever à son point de fusion une masse de fer cinq fois plus pesante que celle du glacier, capable d'élever le fer à la température de la chaleur blanche. De là vous pouvez imaginer quelle action le soleil exerce dans la production de ces glaciers Alpins. En réalité, ceux qui ont fait des hypothèses sur ce sujet ont oublié complétement que le cas est un cas de distillation. Nous avons eu ici un exemple de distillation dans notre dernière leçon. J'avais fait bouillir de l'eau salée, et je condensai la vapeur de cette eau dans un autre vase, produisant ainsi de l'eau douce : et c'est là précisément ce qui s'effectue par la distillation de l'Océan. L'Océan envoie dans l'air sa vapeur aqueuse — vapeur douce sans aucun sel. Cette vapeur est ensuite condensée et congelée dans les régions supérieures de l'atmosphère, et le procédé, comme je l'ai dit, est un procédé de distillation naturelle. Dans cette opération distillatoire la chaleur joue

un rôle aussi important que le froid. Il vous faut la chaleur pour produire la vapeur : il vous faut le froid pour agir comme condenseur. Et telle est l'action des montagnes de la Suisse sur la vapeur aqueuse de l'air.

Observez ici ce charmant flacon recouvert d'une croûte blanche qui est due à la congélation de la vapeur aqueuse de la respiration qui est sortie de mes poumons. Vous avez émis votre respiration dans cette atmosphère et vous l'avez rendue humide, Je mets un mélange très-froid dans ce flacon, et la vapeur qui vient de nos poumons s'est condensée sous forme de gelée blanche sur la surface du flaçon. Et je pourrais vous montrer que les rayons lumineux de notre soleil domestiques sont absolument incapables de fondre cette gelée blanche. Il en est de même pour les glaciers des Alpes. Leur fusion est due à ces rayons invisibles dont nous avons parlé dans notre dernière leçon.

Maintenant, j'ai à mettre sous vos yeux une action particulière qui s'exerce sur la partie de l'eau dont l'influence est extrême dans la nature. Presque tous les corps se dilatent lorsqu'ils sont soumis à la chaleur. Mon coadjuteur a préparé une bouteille d'eau, et il m'a proposé de la chauffer avec une lampe à alcool, afin que vous puissiez voir l'expansion de l'air dans le tube qui traverse le bouchon de la bouteille. L'eau se serait dilatée, serait montée dans le tube et vous auriez vu sur l'écran l'image de l'eau qui dégoutterait au-dessus du sommet du tube. Puis j'aurais retiré la lampe à alcool qui occasionne l'expansion de l'eau et j'aurais entouré la bouteille d'un mélange réfrigérant. Bientôt vous auriez vu l'eau se contracter par l'effet du froid. Elle se serait graduellement contractée et serait descendue jusqu'à un certain point, et puis elle n'aurait plus bougé. Si je continuais, ensuite, l'application du froid, l'eau recommencerait à se dilater. Jusqu'à un certain point l'eau se contracte par le froid ; au delà de ce point, le froid agit exactement comme la chaleur et produit l'expansion. J'avais l'intention d'élever cette colonne d'eau en produisant son expansion au moyen du froid, de sorte que vous l'eussiez vue déborder au sommet de la colonne par l'effet du froid, au lieu de le faire par l'action de la chaleur, comme précédemment. L'eau se contracte jusqu'au moment où la température descend à 4° centigrades environ. C'est à peu près 4 degrés au-dessus du point où elle gèle. Ce point correspond à ce qu'on appelle la densité maximum de l'eau. Puis si l'on continue l'application du froid, elle se dilate. Que signifie cette expansion? C'est simplement une préparation pour l'acte de cristallisation qui convertit l'eau en glace. A ce point particulier de 4° centigrades, les molécules de l'eau, bien qu'encore à l'état liquide, commencent d'agir les unes sur les autres, et essaient de s'arranger pour prendre la forme cristalline. L'eau cristallisée demande plus de place que l'eau elle-même. Lorsqu'on abaisse la température de façon à la faire descendre à 0 degré, point où l'eau gèle, l'expansion s'opère d'une façon soudaine et avec une telle puissance qu'elle brise tous les sbstacles. Voici une bombe en fonte à parois épaisses, que je dois à l'obligeance de mon ami le professeur Abel. Des bombes semblables ont été remplies d'eau et fermées hermétiquement à vis ; elles ont été placées dans un mélange réfrigérant sur le devant de la table avant le commencement de la leçon, et ces explosions que vous avez entendues pendant que je parlais, j'anticipe, sont dues à l'éclatement de ces bombes, produit par la force qu'exerce l'eau dans son passage de l'état liquide à l'état solide. Voici encore une bouteille en fer, semblable à celle dont se servait dans ses expériences notre illustre maître et collègue, Faraday. C'est lui qui avait fait faire ces bouteilles en fonte, dont l'épaisseur était de 1c.25. Il les remplissait d'eau, les plaçait dans un mélange réfrigérant et avait coutume de les faire éclater. Je pense que nous allons trouver que les bombes et les bouteilles ont éclaté. Je découvre le vase qui contient le mélange réfrigérant, et je vois que les bombes et les bouteilles ont été brisées par suite de la congélation de l'eau qu'elle contenaient. L'une des bombes mesurait 8c.45 de diamètre intérieur et avait une épaisseur de 1c.68 à 1c.95. Cette expérience vous donne une idée de la force irrésistible qu'exercent les molécules de l'eau lorsqu'elles passent de la condition liquide à l'état solide.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 21 mars. — Sur la détermination des masses de Mercure, de Vénus, de la Terre, et de la parallaxe solaire; par M. F. Tisserand.

— Observations de la comète Faye, faites à l'Observatoire de Paris; par MM. Tisserand et G. Bigourdan.

— De la possibilité de rendre les moutons réfractaires au charbon par la méthode des inoculations préventives; par M. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux. — « En inoculant des moutons soit par du sang charbonneux défibriné, filtré sur plusieurs doubles de papier, soit par ce même sang défibriné porté préalablement à 55 degrés pendant dix minutes, les moutons, d'après M. Toussaint, peuvent ultérieurement supporter, sans périr, des inoculations de sang charbonneux.

Ce fait, d'une préservation possible du charbon par des inoculations préventives, est de la plus grande exactitude, et c'est vainement que, dans une autre enceinte, on aura fait des tentatives pour l'infirmer.

Toutefois, si nous sommes d'accord avec M. Toussaint sur la parfaite exactitude de sa remarquable observation, nous devons réfuter les opinions et récuser même certains faits qu'il a présentés à cette occasion, parce qu'ils sont tout à la fois contraires à la vérité et en opposition avec les résultats de mon travail sur le choléra des poules. »

Suit une longue discussion sur les erreurs d'appréciation commises par M. Toussaint, critiques qui ressemblent beaucoup à celles que M. Collin avaient faites dans la séance du 8 mars dernier, de l'Académie de médecine, et que nous avons reproduites dans notre numéro d'avril.

M. Pasteur fait suivre sa réfutation d'un nouveau Mémoire sur le vaccin du charbon, *le vrai vaccin* sans danger, ce qui annule à peu près tout ce qu'avait fait M. Toussaint.

M. Bouley, après avoir entendu les deux communications de M. Pasteur, présente les observations suivantes :

« Je suis heureux d'avoir entendu M. Pasteur témoigner, avec l'autorité qui s'attache à sa parole, de la vérité de la découverte de M. Toussaint. Cette attestation, qui réduit à rien les dénégations dont cette découverte a été l'objet dans une autre enceinte, sera, pour le jeune expérimentateur de Toulouse, un motif de grande et légitime satisfaction.

Maintenant, je demande à M. Pasteur la permission de lui faire observer que M. Toussaint n'a pas persisté longtemps dans sa première interprétation des faits qu'il a observés. De lui-même il a reconnu qu'elle était erronée, et la rectification qu'il en a faite se trouve inscrite dans l'un des procès-verbaux des séances de l'*Association pour l'avancement des sciences*, dont la dernière session se tenait à Reims, au mois d'août dernier. »

— Recherches sur les éthers formiques; par MM. Berthelot et Ogier.

— Nouvelles cartes de navigation, donnant à la fois la direction et la force du vent dans l'océan Indien. Note de M. L. Brault, présentée par M. Mouchez.

— Sur les opérations effectuées par l'Association syndicale de l'arrondissement de Béziers, pour combattre le phylloxera. Lettre de M. L. Jaussan à M. Dumas.

— Un grand nombre des lauréats du dernier concours adressent leurs remerciements à l'Académie.

— M. Boussingault présente à l'Académie, au nom de M. Bezançon, le *Rapport général sur les travaux du Conseil d'hygiène publique et de salubrité*, publié par ordre de M. Andrieux, député, préfet de police.

Dans cet ouvrage, l'auteur analyse 2771 Rapports spéciaux sur les maladies professionnelles, épidémiques ou contagieuses; sur les conditions d'autorisation imposées par l'Ad-

ministration aux établissements considérés comme insalubres, incommodes ou dangereux. En un mot, le Rapport rédigé par M. Bezançon est un résumé remarquable par sa lucidité, dans lequel on trouve les renseignements les plus importants sur la statistique médicale et industrielle de la ville de Paris.

— Sur la surface à seize points singuliers et les fonctions Θ à deux variables. Note de M. G. Darboux.

— Sur le déterminant fonctionnel d'un nombre quelconque de formes binaires. Note de M. C. Le Page, présentée par M. Hermite.

— Sur la décomposition en facteurs primaires des fonctions uniformes ayant une ligne de points singuliers essentiels. Note de M. E. Picard, présentée par M. Hermite.

— Sur certaines équations différentielles linéaires simultanées aux dérivés partielles. Note de MM. Picard et Appell, présentée par M. Hermite.

— Sur les polygones générateurs d'une relation entre plusieurs variables imaginaires. Note de M. L. Lecornu.

— Solution d'un problème général sur les séries. Note de M. D. André.

— Sur les équations différentielles linéaires à intégrales algébriques. Note de M. H. Poincaré.

— Sur la distribution de l'énergie dans le spectre solaire normal. Note de M. S.-P. Langley. (Extrait, par M. Faye.)

— Sur un appareil synthétique reproduisant le phénomène de la double réfraction circulaire. Note de M. Gouy.

— Sur la radiophonie produite à l'aide du sélénium. Note de M. E. Mercadier.

— Expériences faites dans les usines du Creusot pour la mesure optique des hautes températures. Note de M. A. Crova, présentée par M. Berthelot.

— Sur la force électromotrice de l'arc voltaïque. Note de M. F.-P. Le Roux, présentée par M. Edm. Becquerel.

— Sifflement de l'arc voltaïque. Note de M. A. Niaudet, présentée par M. Jamin.

— Sur les miroirs magiques en verre argenté. Deuxième Note de M. L. Laurent, présentée par M. Cornu.

— Sur l'écoulement des gaz. Note de M. Neyreneuf.

— Sur de nouvelles combinaisons de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique avec l'ammoniaque; par M. L. Troost. — « Dans un premier Mémoire, présenté à l'Académie, j'ai montré que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, qui n'avaient jusqu'alors été combinés que dans les proportions qui constituent le sel ammoniac, analogue au sel marin, pouvaient donner naissance à d'autres composés, parmi lesquels j'ai signalé le chlorhydrate tétra-ammoniacal et le chlorhydrate hepta-ammoniacal. En appliquant aux acides bromhydrique et iodhydrique les procédés de préparation et les méthodes employés pour démontrer l'existence, comme espèces chimiques, des composés de l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu de nouveaux produits nettement définis, et caractérisés, comme les premiers, par leur point de fusion, leur structure cristalline et leur tension de dissociation. »

— Action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb. Note de M. A. Ditte.

— Sur l'action de l'acide sulfurique récemment chauffé à 320 degrés et des huiles. Note de M. E.-J. Maumené.

— Séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt. Note de M. G. Devaux. — « Un grand nombre de procédés ont été proposés pour la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt. Dans des mains exercées, tous ces procédés peuvent donner de bons résultats; mais les manipulations sont longues et délicates, et généralement deux chimistes, opérant sur les mêmes matières, arrivent à des résultats ne concordant pas entre eux.

Nous allons décrire un mode de séparation de ces deux métaux, dérivant de deux procédés connus, et dont l'emploi permettra le dosage exact des deux oxydes et la préparation des deux métaux purs.

Les deux procédés qui nous ont mis sur la voie de celui que nous proposons sont :

1° Celui de M. Pisani : emploi de la potasse caustique en présence d'une liqueur ammoniacale dans laquelle sont dissous les deux oxydes et à l'abri du contact de l'air (circonstance difficile à obtenir). L'oxyde de nickel seul se précipite en totalité, mais il entraîne toujours plus ou moins d'oxyde de cobalt;

2° Celui de M. Terreil : précipitation du cobalt dans une liqueur acide, à l'état de chlorhydrate de roséocobaltiaque. L'oxyde de cobalt a été suroxydé au moyen du permanganate de potasse.

Nous supposerons que, par les méthodes connues, on ait obtenu les deux corps, cobalt et nickel, soit à l'état d'oxydes purs, soit à l'état de sulfures purs, débarrassés des matières étrangères contenues dans les substances qui les renfermaient.

On dissout les deux oxydes, ou les deux sulfures, dans une eau régale très-chlorhydrique. On étend de beaucoup d'eau et on sature par de l'ammoniaque en excès. On ajoute alors du permanganate de potasse jusqu'à ce que la solution reste rose pendant quelque temps. La liqueur est additionnée de potasse caustique pure. Le nickel se précipite à l'état d'oxyde hydraté, entraînant l'oxyde de manganèse du permanganate en excès. On lave par décantation, on filtre. Il est nécessaire de redissoudre le précipité d'oxyde de nickel et d'oxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique; on traite cette nouvelle liqueur par l'ammoniaque, le permanganate et la potasse caustique. On réunit les eaux de lavage, qui renferment tout le cobalt; on sature par l'acide acétique et on précipite par l'hydrogène sulfuré.

Le mélange d'oxyde de nickel et d'oxyde de manganèse est redissous dans l'acide chlorhydrique, et la solution est saturée par l'ammoniaque. On laisse pendant quelque temps la dissolution au contact de l'air : l'oxyde de manganèse se précipite peu à peu en totalité. On filtre, et l'oxyde de nickel est précipité de sa solution ammoniacale, saturée par l'acide acétique, au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Cette méthode est longue, surtout lorsqu'on opère sur de l'oxyde de nickel renfermant peu de cobalt; mais elle nous a donné d'excellents résultats et nous a permis de constater la présence du cobalt, même en proportions minimes, dans des minerais de nickel qui, d'après des analyses antérieures, n'en renfermaient pas (notamment dans les minerais de la Nouvelle-Calédonie).

Il est probable qu'après la réaction du permanganate de potasse, il s'est formé un sel de roséocobaltiaque, dont la base, déplacée par la potasse caustique, est très-soluble dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on veut doser l'oxyde de nickel et l'oxyde de cobalt après la séparation de ces deux corps par le procédé que nous venons de décrire, il faut s'assurer si les deux sulfures obtenus renferment de la silice, de l'alumine, des alcalis, etc., corps apportés par les réactifs employés.

Le procédé est industriel, c'est-à-dire qu'on peut l'employer en grand pour obtenir le nickel complètement exempt de cobalt. »

— Sur un procédé de fabrication industrielle du carbonate de potasse. Note de M. R. Engel, présentée par M. Wurtz. — « Le chlorure de potassium peut être transformé directement en carbonate de la manière suivante :

On ajoute de la magnésie ou du carbonate de magnésie à une dissolution aqueuse de chlorure de potassium, et l'on agite le mélange en présence d'acide carbonique. Il se forme, dans ces conditions, du bicarbonate de magnésie, qui entre en solution, réagit sur le chlorure de potassium et en précipite le potassium sous forme de carbonate double de magnésie et de potasse. Ce précipité est cristallin et se sépare vite et nettement des eaux-mères.

La réaction a lieu d'après la formule :

$$3MgCO^3 + 2KCl + CO^2 = 2(MgCO^3 + CO^3HK) + MgCl^2$$

Ce sel, étudié déjà par Berzélius et par M. H. Sainte-Claire Deville, n'avait été obtenu jusqu'ici qu'en traitant la solution d'un sel de magnésie par du bicarbonate de potasse.

Pour retirer de ce sel le carbonate de potasse, il suffit de le chauffer à sec ou en présence de l'eau. De l'acide carbonique se dégage, et le sel double se décompose en carbonate de potasse et en carbonate de magnésie, qu'on sépare par l'eau :

$$2(MgCO^3 + CO^3HK) = 2MgCO^3 + CO^3K^2 + H^2O + CO^2$$

Le carbonate de magnésie provenant de cette décomposition sert à une nouvelle opération.

La magnésie qui sert aux opérations en grand provient des gisements de carbonate de magnésie de l'île d'Eubé. Par calcination dans un courant de vapeur d'eau, on obtient de l'acide carbonique très-pur, qu'on utilise ainsi que celui qui provient de la décomposition du carbonate double et de la magnésie, facile à réduire en poudre et qui, dans cet état, se dissout aisément dans l'acide carbonique.

La totalité du chlorure de potassium ne paraît pas pouvoir être transformée en carbonate, d'après les expériences faites jusqu'ici.

Mais il est facile de ne pas perdre le chlorure non décomposé. Les eaux-mères renferment, en effet, du chlorure de magnésium en excès et du chlorure de potassium non décomposé. Par évaporation, il se forme de la carnallite ou un dépôt de chlorure de potassium, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

Le produit accessoire de la fabrication, le chlorure de magnésium, a lui-même une certaine valeur ou peut servir à régénérer la magnésie par calcination en présence de l'eau. Le bas prix du carbonate de magnésie de l'île d'Eubé permet même de ne pas l'utiliser.

Ce procédé, breveté, est aujourd'hui l'objet d'études en grand dans mon usine d'essai, à Montpellier. »

— Sur quelques composés complexes du soufre et de l'azote. Note de M. Eug. Demarçay, présentée par M. Cahours.

— Sur le goudron de Liége. Note de M. L. Bordet, présentée par M. Peligot. — « Depuis quelque temps, on prépare du gaz d'éclairage en soumettant à la distillation en vases clos les déchets de liége obtenus dans la fabrication des bouchons. Le promoteur de cette nouvelle industrie, M. Combe d'Alma, ayant mis à ma disposition une certaine quantité des sous-produits liquides que l'on obtient dans cette opération, j'ai pu en faire un examen approfondi.

L'ensemble des résultats auxquels je suis arrivé m'a fait voir que, abstraction faite des gaz, la distillation du liége donne des produits analogues à la fois à ceux que fournit la distillation de la houille et à ceux qu'on obtient en distillant les bois durs, tels que le chêne ou le hêtre.

Le liége donne, en effet, comme le bois, de l'acide acétique et de l'alcool méthylique, mais il ne fournit pas les séries remarquables de corps phénoliques et kétoniques qui caractérisent le goudron de bois. Il donne d'ailleurs, comme la houille, de l'ammoniaque et des hydrocarbures.

Ces analogies et ces différences se comprennent facilement si l'on considère la composition élémentaire des trois substances, bois, liége, houille, dont on compare les produits de décomposition pyrogénée.

On sait, en effet, d'après les analyses connues, que le liége renferme beaucoup plus d'hydrogène que la houille et beaucoup moins d'oxygène que le bois. Cette double circonstance explique pourquoi le goudron de liége contient plus d'hydrocarbures que le goudron de houille et moins de corps oxygénés que le goudron de bois.

La teneur du liége en oxygène, comparée à celle de la houille, est encore très-considérable. Cela explique la présence de l'acide acétique dans le goudron de liége, mais, en

même temps, cela conduit à rechercher pourquoi les corps oxygénés y sont si peu abondants. Il faut, en effet, tenir compte d'une autre circonstance.

Le bois est distillé, dans l'industrie, à 400 ou 500 degrés. Cette température, relativement basse, est extrêmement favorable pour la production de corps oxygénés à molécule compliquée, comme les phénols polyatomiques et les kétones. Le liége, au contraire, a été jusqu'ici distillé dans les mêmes conditions que la houille, c'est-à-dire vers 900 ou 1000 degrés. A cette température, ce sont surtout des hydrocarbures qui peuvent subsister. Aussi voit-on le goudron de liége s'éloigner beaucoup du goudron de bois par sa teneur en corps oxygénés.

Telles sont les causes qui interviennent pour donner aux produits de la distillation du liége la composition générale qui ressort des résultats analytiques résumés ci-dessus. »

— Sur la fermentation de l'urée. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Vulpian. — « Dans une Note communiquée à l'Académie (séance du 28 février 1881), nous avions énoncé ce fait, que la muqueuse stomacale des chiens morts d'urémie transforme rapidement l'urée en carbonate d'ammoniaque (à une température de 35 degrés). En poursuivant cette étude, nous avons constaté que l'estomac de divers chiens, morts de toute autre manière, a absolument le même effet. Des estomacs d'hommes, de lapins, développent aussi très-bien la fermentation ammoniacale de l'urée pure.

Il est probable que cette fermentation est due à un ferment organisé, la *torula*, décrite par M. Pasteur et M. Van Tieghem, qui, se développant dans un milieu albuminoïde, décompose l'urée. Si la solution d'urée est très-concentrée (100 grammes par litre), il n'y a pas de putréfaction, et l'on n'observe que la fermentation ammoniacale très-régulière.

Les autres tissus organisés ont une action analogue sur la fermentation. Un fragment de tissu musculaire, placé, sans qu'on prenne soin d'introduire ou d'éliminer les germes, dans une solution d'urée, la fait fermenter; mais, si le muscle est broyé ou si l'urée est peu concentrée, ce sont les bactéries de la putréfaction qui prennent naissance, et il n'y a presque pas de formation d'ammoniaque.

En cultivant ce ferment organisé, on voit qu'il ne se développe bien que s'il se trouve des matières albuminoïdes en solution. C'est ce qui explique peut-être qu'il n'y a guère de fermentation ammoniacale de l'urine que lorsqu'il y a des inflammations de la vessie, de manière qu'il y ait du mucus ou de l'albumine dans cette urine.

Il n'est pas douteux que cette fermentation de l'urée n'ait lieu dans l'estomac des animaux vivants, quand, par suite de l'exosmose de l'urée, cette substance se trouve dans les liquides gastriques. Par conséquent, la formation de l'ammoniaque dans l'urémie semble due à la fermentation intra-stomacale de l'urée par des organismes microscopiques. »

— Propriétés physiologiques et thérapeutiques de la cédrine et de la valdivine; par MM. Dujardin-Beaumetz et A. Restrepo, présentée par M. Vulpian. — « La cédrine est beaucoup moins toxique que la valdivine; il en faut environ $0^{gr}.010$ pour déterminer la mort d'un lapin de petite taille. A la dose de $0^{gr}.004$ en injection hypodermique, elle produit des vertiges chez l'homme. Pas plus que la valdivine, la cédrine n'a d'action sur les morsures de serpent; toutefois, elle possède des propriétés fébrifuges incontestables, quoique son action soit plus lente et moins sûre que celle du sulfate de quinine.

La valdivine et la cédrine ne produisent pas sur les grenouilles, même à doses élevées, des phénomènes toxiques. »

— Sur l'action physiologique de l'*Erythrina corallo dendron*; par MM. Bochefontaine et Ph. Rey. — Cet arbre, de la famille des légumineuses, croît dans le nord du Brésil, où son écorce est vulgairement employée comme calmant et hypnotique, sous forme de décoction, de teinture et d'extrait.

Dans diverses expériences sur des batraciens et des mammifères, les auteurs ont essayé de reconnaître si l'écorce de cet arbre possède une action physiologique déterminée et de l'ensemble des phénomènes observés, d'une part, et, d'autre part, la persistance de l'excitomotricité nerveuse et de la contractilité musculaire, ils sont conduits à conclure que

l'érythrine, substance active de l'écorce, agit sur le système central pour en diminuer ou abolir le fonctionnement normal. D'où la conclusion que cette écorce possède bien les propriétés calmantes qui lui sont attribuées au Brésil.

— Sur les lésions des os dans l'ataxie locomotrice. Note de M. R. Blanchard, présentée par M. Vulpian.

— Sur la présence de la trichine dans le tissu adipeux. Note de M. J. Chatin. — « Des morceaux de lard, choisis loin de toute masse musculaire, furent traités par l'éther et le sulfure de carbone; le résidu, examiné au microscope, montra plusieurs trichines, dont quelques-unes étaient enkystées.

La présence des trichines dans le tissu adipeux ne saurait donc être désormais contestée, et cette contestation impose dès maintenant l'obligation d'examiner les viandes suspectes dans leur substance grasse comme dans leurs parties musculaires.

— Sur l'état virulent du fœtus chez la brebis morte du charbon symptomatique. Note de MM. Arloing, Cornevin et Thomas, présentée par M. Bouley.

— Illusion relative à la grandeur et à la distance des objets dont on s'éloigne. Note de M. Aug. Charpentier, présentée par M. Vulpian.

— Sur les organes du goût des poissons osseux. Note de M. E. Jourdan, présentée par M. Alphonse Milne-Edwards.

— De la puissance toxique des microzymas pancréatiques en injections intra-veineuses. Note de MM. J. Béchamp et E. Baltus. — « Nous avons démontré, en 1880 (*Comptes-rendus*, février et mars), que la diastase de l'orge germée et la pancréatine, introduites dans le sang à doses déterminées, entraînent la mort.

M. A. Béchamp ayant récemment fait voir que les microzymas pancréatiques résument toutes les propriétés connues du pancréas, nous avons recherché si l'injection de ces microzymas, facteurs d'une zymase reconnue toxique, amènent les mêmes résultats que l'injection de la zymase elle-même. Pour cela, nous avons institué trois séries d'expériences.

La première série comprend cinq expériences, dans lesquelles on a injecté, à doses variables, des microzymas pancréatiques parfaitement isolés et lavés.

La deuxième série comprend deux expériences d'injection de microzymas pancréatiques putréfiés, mélangés à des microzymas de la fibrine et transformés en majeure partie en bactéries.

La troisième série comprend deux expériences d'injection de microzymas hépatiques.

Il résulte des expériences de la première série que l'injection dans le sang des microzymas pancréatiques isolés, jouissant de leur puissance digestive sur les matières albuminoïdes et la fécule, détermine la mort presque immédiate, quand la proportion atteint 0gr.0001 par kilogramme du poids de l'animal. Il nous est impossible de fournir jusqu'à présent une explication satisfaisante du mécanisme de la mort, les seules lésions constatées ayant été de la congestion plus ou moins accentuée de la muqueuse digestive principalement, congestion pouvant aller, dans certaines conditions de délai, jusqu'à la suffusion sanguine.

Il résulte des expériences de la deuxième série que l'injection des microzymas pancréatiques putréfiés, ayant évolué en majeure partie en bactéries et privés à ce moment de leur puissance transformatrice normale, ne produit aucun accident.

De là, ces corollaires importants : que le mécanisme de la mort ne saurait être rapporté à des embolies, qui d'ailleurs n'ont jamais été constatées; que les bactéries provenant de l'évolution des microzymas pancréatiques et des microzymas de la fibrine sont absolument inoffensives; qu'un changement complet et radical de fonction a été pour ces éléments la conséquence de la putréfaction expérimentalement provoquée.

Les expériences de la troisième série démontrent que l'injection des microzymas du foie est parfaitement inoffensive, fait qui vient encore à l'appui de la spécialité d'action des microzymas pancréatiques. »

— Ossements humains trouvés dans le diluvium de Nice; examen de la question géologique. Note de M. Desor, présentée par M. de Quatrefages.

— Description des ossements ci-dessus; par M. Niepce.

— Détermination de la race des ossements ci-dessus; par M. de Quatrefages.

— Sur un nouveau genre de poisson primaire. Note de M. A. Gaudry, présentée par M. Alphonse Milne-Edwards.

— Sur l'existence et les caractères du terrain cambrien dans le Puy-de-Dôme et dans l'Allier. Note de M. A. Julien, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Loi générale de formation des eaux minérales salines. Application au cas particulier de Gréoux (Basses-Alpes). Note de M. Dieulafait, présentée par M. Hebert. — « Quand on examine l'immense ensemble des travaux publiés sur l'origine des eaux minérales, une conclusion se dégage immédiatement : c'est que la formation de ces eaux n'est soumise à aucune loi.

Des recherches de l'ordre exclusivement géologique, poursuivies depuis plus de quinze ans, m'ont montré, au contraire, que l'origine et le mode de formation des eaux minérales sont soumis à des lois générales, aussi simples que peu nombreuses. En ce qui touche, en particulier, la grande classe des eaux minérales salines, la plus importante de toutes, je suis arrivé à cette conclusion, déjà indiquée dans mes travaux antérieurs : *Les eaux minérales salines de l'Europe occidentale* (les seules que j'aie pu étudier jusqu'ici) *se minéralisent dans les deux horizons salifères du trias et du terrain tertiaire. Les subtances qui minéralisent ces eaux ont primitivement appartenu à des mers normales et ont été abandonnées par l'évaporation pure et simple des eaux de ces mers.* Ces substances déposées, reprises aujourd'hui par les eaux atmosphériques qui pénètrent les terrains salifères, constituent la partie active et caractéristique des eaux minérales salines. Comme, d'un autre côté, les mers ont eu, à toutes les époques, une composition qui ne différait pas sensiblement de celle des mers modernes, les eaux minérales salines pourront renfermer toutes les substances dissoutes dans les eaux des mers actuelles ; toutefois, les substances abandonnées seront d'autant plus abondantes et d'autant plus complexes, que la concentration des eaux des anciennes mers aura été plus avancée. La classe des eaux minérales salines offrira, dès lors, toutes les variétés, depuis l'eau simplement gypseuse et minéralisée, jusqu'aux eaux renfermant, sous des poids considérables, la série entière des substances dissoutes dans les eaux des mers.

— Sur la découverte, à Noirmoutiers (Vendée), de la flore éocène à *Sabalites Andegavensis' sch.* Note de M. Crié, présentée par M. Hébert.

— Observations sur les variations de température du corps humain pendant le mouvement. Note de M. E. Villari. — *Conclusions :*

« 1° La plus basse température chez l'homme est celle qui se produit à la suite du repos (36°.8).

2° La température augmente lorsque l'homme a exécuté un travail *positif*, ascension (38°.13).

3° La température augmente encore lorsqu'il a exécuté un travail *négatif*, descente (37°99).

4° Dès lors, la température s'élève toujours à la suite d'un travail quelconque.

5° L'élévation de température est plus grande après la montée qu'après la descente : la différence est de 0°.14 en moyenne. Cependant il ne semble pas qu'il y ait de relation entre le travail et l'élévation de température.

6° Par le mouvement, les actions chimiques de l'organisme augmentent ; il n'est pas possible, par les seules lois de la mécanique, de déterminer la variation de température de l'organisme ou d'un muscle qui travaille ou qui reste en repos.

Ces conclusions sont confirmées par les mesures récentes de M. Bonnal, qui a fait également sur ce même sujet bien d'autres observations importantes. »

M. H. Pellet adresse une nouvelle Note concernant la « relation entre la fécule et les éléments azotés ou minéraux, contenus dans la pomme de terre, et la fixité de composition des végétaux ».

L'auteur communique les résultats d'analyses effectuées par M. Joulie sur diverses variétés de pommes de terre; ces résultats confirment ceux qu'il avait publiés lui-même au mois de juin 1880. Ils paraissent pouvoir fournir des documents précieux pour le choix des engrais.

— A quatre heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 28 mars. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire, dans la personne de M. Delesse, membre de la section de minéralogie, décédé à Paris le 29 mars.

Les obsèques doivent avoir lieu demain, 24 mars.

— Sur la proposition de M. le président, l'Académie décide qu'elle se rendra en Comité secret immédiatement après le dépouillement de la correspondance, par M. le secrétaire perpétuel : les Notes ou Mémoires adressés pour cette séance seront consignés au *Compte-rendu.*

— Sur les chaleurs de formation du diallyle, des corps chlorés et de l'aldéhyde; par MM. Berthelot et Ogier.

— Cas remarquable de tonnerre en boule; éclairs diffus voisins de la surface du sol, Note de M. Trécul.

— Sur la représentation des nombres par les formes; par M. H. Poincaré.

— De la réduction des formes quadratiques quarternaires positives; par M. L. Charve.

— Nouvelles recherches sur l'œuf d'hiver du phylloxera. Sa découverte à Montpellier; par M. Valery-Mayet. — « Ma dernière Note à l'Académie (séance du 3 novembre 1880) annonçait que l'œuf d'hiver du *phylloxera vastatrix*, non encore trouvé en Languedoc, avait été obtenu par moi en plusieurs exemplaires dans mon laboratoire à l'École d'agriculture de Montpellier.

C'était un pas en avant; mais une observation faite en plein air manquait encore pour qu'on put affirmer : 1° Que la ponte de l'œuf fécondé se produit normalement dans notre région; 2° que son éclosion n'a pas lieu avant l'hiver. Cette dernière hypothèse, soutenue par plusieurs naturalistes éminents, me semble devoir être complètement abandonnée.

L'œuf d'hiver se comporte ici absolument comme dans l'Ouest; les conditions dans lesquelles il se produit sont seulement plus rares. Je viens de le découvrir à Montpellier, en nombre tel, que je puis en avoir autant et plus qu'il m'en faut pour mes observations. Il y a très-peu de points où il puisse se trouver; mais, là où il se rencontre, il est aussi abondant que dans les vignes de M. Boiteaux, de Libourne, en droit classique pour sa recherche. Un seul bout de sarment m'a fourni sept exemplaires.

Je puis formuler ainsi les précautions nécessaires pour trouver l'œuf d'hiver en Languedoc :

1° Chercher sur de jeunes vignes américaines, appartenant à l'espèce *Riparia* (anciens *Cordifolia* des viticulteurs), et n'opérer ces recherches que là où chaque année des galles sont observées sur les feuilles;

2° Ne soulever que les écorces du bois de deux ans ou de trois ans, celle du premier de préférence.

Le côté pratique de cette observation sera de circonscrire considérablement les points sur lesquels la destruction des œufs d'hiver pourra être tentée. »

— M. E. Duchemin adresse une Note sur un « système de compensateurs magétiques circulaires ou annulaires pour la correction des boussoles et des compas de mer. »

« Ce système consiste dans l'*application de barreaux magnétiques de forme annulaire ou circulaire, au lieu et place des barreaux droits aimantés, généralement employés pour la correction des boussoles et notamment des compas, à bord des navires.*

Si l'on aimante une anneau d'acier, on peut lui donner deux pôles aux extrémités opposées du même diamètre, ainsi que deux lignes neutres; et ces anneaux soit ronds, soit ovales, soit carrés ou de toute autre forme peuvent être utilisés pour la correction des boussoles, en les employant aux points voulus, c'est-à-dire sur le pont des bâtiments ou dans les habitacles des compas de tous les systèmes, mais notamment pour la *boussole à aimants circulaires* dont je suis l'inventeur (N° du brevet français, 101,992) et qui est rendue *réglementaire* à bord des bâtiments de la flotte de l'État.

Ces barreaux circulaires sont forgés ou découpés dans des plaques d'acier, avec traverse mobile ou non, afin de réunir ou non les polarités du système. Ils peuvent, après avoir subi l'opération de la trempe, être aimantés par mon procédé précédemment décrit, et qui a été expliqué par M. le comte du Moncel, membre de l'Institut, dans la séance de l'Académie des sciences du 10 mai 1875.

Des anneaux employés avec l'addition de cercles concentriques plus ou moins nombreux et qui seront fixes ou mobiles, à volonté, sont aussi utilisés. Les cercles aimantés de ce genre ont pour les corrections l'immense avantage de donner une bien plus grande stabilité magnétique que les barreaux droits qui perdent beaucoup de leur vertu, surtout lorsque la foudre vient agir à proximité du navire qui se trouve souvent alors, pour ainsi dire, désemparé de ses barreaux compensateurs qui peuvent avoir même leurs pôles renversés, ainsi que j'ai pu le constater : dans ce cas particulier, l'action des compas serait annihilée et la sécurité compromise. »

— MM. Léauté, Le Bon, Colin, Demarçay, Ricou, Collot, adressent des remerciments à l'Académie pour les distinctions dont leurs travaux ont été l'objet, dans la dernière séance publique.

— M. H. Willotte fait savoir qu'il est l'auteur du Mémoire qui a été adressé au concours relatif à l'étude de l'élasticité des corps cristallisés.

— Essai d'application du principe de Carnot aux actions électrochimiques. Note de M. G. Chaperon, présentée par M. Cornu.

— Sur la construction de récepteurs photophoniques à sélénium; par M. E. Mercadier.

— Sur les causes perturbatrices de la transmission téléphonique. Note de M. A. Gaiffe.

— Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. Note de M. H. Moissan.

— Sur les combinaisons phosphoplatiniques. Note de M. E. Pomey.

— Des produits de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur la glycérine. Note de M. A. Etard, présentée par M. Cahours. — « Dans le but d'étudier plus complètement l'alcaloïde que j'ai découvert en faisant réagir le chlorhydrate d'ammoniaque, à température élevée, sur la glycérine, j'ai préparé une nouvelle quantité de cet alcali par la méthode que j'ai déjà décrite et j'ai fait en même temps quelques réactions dans le but de rechercher s'il n'y avait pas d'autres produits formés simultanément.

Les produits bruts de la distillation glycérique possèdent une forte réaction acide. Quand on les additionne d'acide sulfurique étendu, qu'on les soumet à la distillation avec de la vapeur d'eau et qu'on extrait les eaux de condensation par l'éther, on obtient un corps chloré volatil à 175 degrés, sur lequel j'espère pouvoir revenir bientôt. Les acides qui accompagnent ce produit chloré saturent le carbonate de potasse avec effervescence, mais les sels qui prennent naissance n'ont pu être isolés, leur solution se décomposant, quand on l'évapore, avec formation de composés irritant les yeux à la façon de l'acroléine. Je n'ai pas poussé plus loin cet examen.

En possession d'une assez forte quantité de l'alcaloïde dont j'ai fait connaître les propriétés dans ma précédente Note, j'en ai étudié de plus près quelques réactions, et j'ai voulu compléter mes analyses, qui n'avaient porté que sur le carbone et l'hydrogène, par le dosage de l'azote. Cette dernière expérience m'a montré que les nombres analytiques que j'ai publiés ($C = 64.7$, $H = 8.5$) s'accordaient aussi bien avec la formule $C^6H^{10}Az^2$, que je dois adopter définitivement, qu'avec la formule C^6H^9AzO d'une hydroxypicoline, que j'avais d'abord choisie par suite d'une coïncidence d'analyse.

Les dosages d'azote m'ont indiqué l'existence de 25.6 pour 100 de ce gaz, l'analyse complète de la substance se trouve ainsi faite et sa formule définitivement établie.

Le corps $C^6H^{10}Az^2$ et la nicotine sont les deux seuls alcaloïdes liquides à réactions pyridiques diazotés qu'on connaisse. Ne pouvant, avec la nouvelle formule que je dois lui assigner, préjuger de sa constitution, je propose de le désigner provisoirement sous le nom de *glycoline*, qui ne comporte aucune supposition sur sa nature. Les chloroplatinate et chloraurate de glycoline que j'ai déjà décrits, et dont j'ai donné la teneur en métal, sont représentés par les formules

$$C^6H^{10}Az^2, \quad 2HClPtCl^4 \quad \text{et} \quad C^6H^{10}Az^2AuCl^3.$$

Les nouvelles expériences que j'ai faites avec cette base sont les suivantes :

Chlorhydrate de glycoline $C^6H^{10}Az^2 . HCl$. — On obtient ce sel, sous la forme de petits mamelons provenant de l'agglomération d'aiguilles disposées en rayons, par l'évaporation de sa solution aqueuse sous une cloche à acide sulfurique; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool; ses cristaux sont brillants et ne tombent en déliquescence que dans un air très-humide. Ce sel est monoacide.

Dérivé iodéthylique $C^6H^{10}Az^2(C^2H^5)I$. — La glycoline traitée par un excès d'iodure d'éthyle et maintenue pendant une heure à 100 degrés donne lieu à une abondante cristallisation. Le dérivé iodéthylique soumis à la pression et recristallisé dans l'alcool se présente sous la forme d'aiguilles de couleur citronnée, inaltérables à l'air, peu solubles dans l'éther et extrêmement solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le dosage de l'azote dans ce corps a donné 12.8; le dosage d'iode, 47.3. Les nombres théoriques sont 12.3 et 47.7. On a donc affaire à un dérivé monoiodéthylique. L'acide azoteux fourni par l'action d'une solution d'azotite de soude sur du sulfate acide de glycoline ne paraît attaquer aucunement l'alcaloïde ; ce fait est de nature à exclure l'hypothèse d'un groupe (AzH^2) dans sa molécule.

L'oxydation de la glycoline par l'acide azotique entraînant, ainsi que je l'ai déjà annoncé, sa transformation presque complète en acides carbonique et cyanhydrique, j'ai entrepris l'étude de son oxydation par le permanganate de potassium, qui paraît marcher régulièrement, et sur les résultats de laquelle je reviendrai. »

— Sur la nature et l'ordre d'apparition des roches éruptives anciennes que l'on observe dans la région des volcans à cratères du Puy-de-Dôme. Note de M. A. Julien, présentée par M. De Lacaze-Duthiers.

— Comité secret. — La Section de géométrie, par l'organe de son doyen, M. Hermite, présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante dans son sein par le décès de M. Chasles.

En première ligne.................	M. Camille Jordan.
En deuxième ligne.................	M. Gaston Darboux.
En troisième ligne.................	M. Laguerre.
En quatrième ligne, *ex æquo* et par ordre alphabétique..............	M. Halphen. M. Mannheim.
En cinquième ligne, *ex æquo* et par ordre alphabétique..............	M. Appel. M. Émile Picard. M. Poincaré.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

Séance du 4 avril. — M. de Quatrefages présente à l'Académie, au nom du Comité de la médaille de M. Edwards, dont il était président, un exemplaire de cette médaille. Dans cette campagne improvisée, M. de Quatrefages s'est montré d'une force peu ordinaire. Ajoutons que M. M. Edwards a des amis bien chauds à la *Revue scientifique*. Cela devient même ridicule.

— Sur les mesures micrométriques effectuées pendant le passage de Vénus du 8 décembre 1874; par M. V. Puiseux.

— Note sur les mesures micrométriques du passage de Vénus sur le soleil; par M. Mouchez.

— Note sur les méthodes de Wronski; par M. Yvon Villarceau.

— Sur la photométrie photographique et son application à l'étude des pouvoirs rayonnants comparés du soleil et des étoiles; par M. J. Janssen.

— Sur l'alcoolate de chloral; par M. Berthelot. — L'objet de ce nouveau Mémoire est l'étude thermique de l'alcoolate de chloral et spécialement la mesure de la chaleur dégagée par l'union de l'alcool et du chloral, donnant naissance à ce composé sous les trois états solide, liquide et gazeux.

— Sur les éclairs sans tonnerre; par M. d'Abbadie.

— Sur les combinaisons de l'anhydride phtalique avec les hydrocarbures de la série de a benzine; par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts.

— Note sur la chalcoménite, nouvelle espèce minérale (selénite de cuivre); par MM. Des Cloizeaux et Damour.

— Recherches sur les changements d'état dans le voisinage du point critique de température ; par MM. L. Cailletet et P. Hautefeuille.

— Anomalie magnétique du fer météorique de Sainte-Catherine. Note de M. J. Lawrence Smith.

— De l'atténuation des effets des inoculations virulentes par l'emploi de très-petites quantités de virus. Note de M. A. Chauveau. — Nouvelle hécatombe de moutons. — Distinction entre le charbon symptômatique, qu'on ferait mieux, dit M. Chauveau, d'appeler charbon *bactérien*, pour le distinguer du sang de rate, ou charbon *bactéricien* et que l'auteur désignera communément sous le nom de *maladie de Chabert*. — Le virus de cette maladie est le plus actif que l'on connaisse. Expérience nouvelle d'où l'auteur conclut de la non identité du charbon bactérien et de la maladie de Chabert et qui démontre de plus :

« 1° Que le virus de la première maladie ne peut pas jouer le rôle de vaccin, à l'égard du virus de la seconde;

2° Que les moutons algériens ont la même aptitude que les moutons français à contracter la maladie de Chabert;

3° Que la quantité de virus employée pour inoculer cette maladie exerce une influence énorme sur les résultats des inoculations : les effets étant toujours mortels, quand la quantité est notable; toujours plus ou moins bénins, quand la quantité est extrêmement minime;

4° Que, même à leur plus grand degré de bénignité, les effets d'une première inoculation communiquent l'immunité. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre qui remplira, dans la Section de géométrie, la place laissée vacante par le décès de M. Chasles.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 55,

M. Jordan	obtient...........	33	suffrages.
M. Mannheim	—	21	—
M. Darboux	—	1	—

M. Jordan, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du président de la République.

Réflexions. — M. Darboux était porté second sur la liste de la Commission et il n'obtient qu'une voix, tandis que M. Mannheim porté au quatrième rang et classé par ordre alphabétique obtient 21 voix! M. Darboux n'aura pas fait de visites.

— Sur l'œuf d'hiver du phylloxera. Extrait d'une lettre de M. Lichtenstein à M. Dumas.

— Recherches sur les causes qui permettent à la vigne de résister aux attaques du phylloxera dans les sols sableux. Note de M. Saint-André. — L'étude des circonstances qui agissent sur la circulation de l'eau dans le sol, apprend qu'en présence du phylloxera les mouvements de l'eau dans la terre jouent un rôle de premier ordre; on constate qu'il existe un rapport intime entre la capacité capillaire d'un sol pour l'eau, c'est-à-dire la quantité d'eau que ce sol peut retenir physiquement quand il est saturé par ce liquide, et la résistance des vignes au phylloxera. Dans les terres qui possèdent la plus faible capacité capillaire, la vigne est absolument indemne; dès que cette faculté s'accroît, la végétation est moins luxuriante, la vigne souffre de la présence du terrible puceron ; cette plante succombe rapidement sous les atteintes de celui-ci, lorsque la quantité d'eau retenue par le sol dépasse une certaine limite oscillant autour de 40 pour 100.

Nos observations ont porté sur 165 terres, dont 100 provenant de vignobles détruits des départements de l'Hérault, du Gard et de Vaucluse, et 65 prélevées, les unes dans les remarquables plantations de vignes faites sur les cordons littoraux des environs d'Aigues-Mortes et de Palavas-les-Flots, les autres dans les alluvions sablonneuses de la Durance, les plaines du département des Landes et les dunes de l'Océan. La culture de la vigne dans les terrains sablonneux présente des garanties d'immunité absolue, quelques vignobles du littoral méditerranéen sont presque séculaires ; l'un des sables de l'Océan est cultivé en vigne depuis soixante ans. Ces plantes n'ont pas été attaquées par le Phylloxera, dont les ravages se sont exercés sur tous les vignobles voisins : le puceron a complètement disparu des plants de vignes phylloxérés qui ont été transportés dans les sables d'Aigues-Mortes. La capacité capillaire du sol pour l'eau a varié de 23 à 35.8 pour 100 pour tous les sols indemnes; elle s'est élevée de 35.20 à 42.5 pour 100 dans toutes les terres où la végétation de la vigne est languissante ; elle a toujours été supérieure à 40 pour 100 dans les terres où les vignobles disparaissent rapidement sous les attaques de l'insecte.

Si les recherches que nous poursuivons sur ce sujet confirment le résultat de nos expériences, la pratique obtiendra des renseignements importants par la simple détermination de la capacité capillaire d'un terrain. En effet, il existe en France de grandes surfaces sableuses, caillouteuses, arides, assez bien situées pour permettre la maturité du raisin et où les viticulteurs pourront planter des vignes indigènes, sans craindre les ravages du redoutable parasite. Quelques terrains dont la capacité capillaire est relativement faible pourront, à l'aide de certaines opérations culturales, être suffisamment modifiés pour qu'on puisse y créer des vignobles indemnes de phylloxera. Des sols actuellement incultes et sans valeur ne tarderont pas à se couvrir de vignes et à prendre rang parmi les terres les plus productives. »

— Sur la bismuthine produite par les houilles incendiées ; par M. Mayençon.

— M. le Ministre de l'instruction publique ayant invité l'Académie à lui présenter un certain nombre de ses membres pour prendre part aux travaux du Congrès des électriciens, l'Académie, sur la proposition de la section de physique, désigne au choix de M. le Ministre les membres de la section de physique, de chimie et de mécanique, soit dix-huit membres. Parmi les académiciens libres, la section de physique aurait pu ajouter MM. Bussy, Bréguet, du Moncel, mais on ne pense pas à tout.

— M. Ch. Brame prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place de correspondant dans la section d'économie rurale devenue vacante par le décès de M. Kuhlmann.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un ouvrage de M. Rood, intitulé : *Théorie scientifique des couleurs et leurs applications à l'art et à l'industrie*, Paris, Germer-Baillière, et un autre de M. Ed. Perrier : *Les colonies animales et la formation des organismes*, in-8° avec planches et figures, édité par G. Masson.

— M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom de M. le prince Boncompagni, la livraison de mai 1880 de son Bulletin. — Retard, une année.

— M. P. Godron fait hommage à la bibliothèque de l'Institut des différents Mémoires publiés par son père.

— Sur des fonctions qui proviennent de l'équation de Gauss. Note de M. Halphen, présentée par M. Hermite.

— Sur une nouvelle application et quelques propriétés importantes des fonctions fuchsiennes. Note de M. Poincaré.

— Sur les relations entre les taches solaires et les variations magnétiques. Lettre de M. R. Wolf à M. Janssen.

— Sur la viscosité des gaz. Note de M. William Crookes. — « La viscosité d'un gaz est la résistance qu'il présente au glissement de ses molécules les unes sur les autres. M. Maxwell a été conduit, théoriquement, à établir que le coefficient de frottement ou la viscosité devait être indépendante de la densité du gaz. Des expériences instituées à cet effet, en opérant sur l'air, démontraient qu'entre $0^{m}.762$ et $0^{m}.015$ de pression le calcul et l'expérience s'accordaient.

A la vérité, la loi signalée par M. Maxwell suppose qu'on agit sur un gaz dont les molécules jouissent d'un libre parcours moyen très-faible, comparé aux dimensions de l'appareil qui le contient. Tel est le cas pour des expériences effectuées dans les limites de pression énoncées plus haut. Mais il est facile, au moyen des procédés actuellement connus, d'atteindre des exhaustions bien plus élevées, et il était à croire que, dans ces conditions de libre parcours moyen plus étendu, les coefficients de frottement des molécules des gaz, déterminés pour des pressions ou densités plus fortes, ne seraient plus applicables.

Avec la pompe de Sprengel, on obtient facilement un vide dans lequel la distance moyenne de libre parcours des molécules gazeuses peut être appréciée en centimètres ou même en mètres.

Supposons, par exemple, que la course moyenne des molécules d'air soit de $^{1}/_{10\cdot000}$ de millimètres à la pression ordinaire, elle deviendra de $0^{m}.001$ sous la pression de $^{1}/_{10\cdot000}$ d'atmosphère; elle atteindra $0^{m}.10$, au $^{1}/_{1\cdot000\cdot000}$ et 10 mètres au $^{1}/_{1\cdot000\cdot000\cdot000}$ d'atmosphère, vide que les appareils actuels nous donnent la facilité d'atteindre. En négligeant quelques corrections de détail, ce vide correspond à une hauteur de 144 kilomètres audessus de la surface de la Terre. Plus loin, la course de libre parcours prendrait des proportions comparables aux distances planétaires : à 320 kilomètres, elle atteindrait déjà 16,000,000 de kilomètres, et à 450 kilomètres environ cette longueur égalerait la distance qui nous sépare de Sirius. »

— Intensités lumineuses des radiations émises par le platine incandescent. Note de M. J. Violle.

— Sur le changement de volume qui accompagne le dépôt galvanique d'un métal. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Sur la conductibilité voltaïque des gaz échauffés. Note de M. R. Blondlot, présentée par M. Jamin.

— Sur les décharges internes des condensateurs électriques. Note de M. E. Villari, présentée par M. Jamin.

— Sur les miroirs magiques. Note de M. L. Laurent, présentée par M. Cornu.

— Sur l'hydrosulfite de soude. Note de M. P. Schutzenberger. — M. A. Bernthsen ayant publié récemment deux Notes sur la composition de l'hydrosulfite de soude tendant à établir que la formule assignée à ce sel par M. Schutzenberger était inexacte, ce dernier maintient formellement les bases expérimentales sur lesquelles il a appuyé ses raisonnements et rejette toutes les conclusions qui ne sont pas d'accord avec elles. Dans sa Note à l'Académie, l'auteur développe ses raisons qui nous paraissent concluantes.

— Sur quelques procédés nouveaux de désulfuration des dissolutions alcalines. Note de M. Scheurer-Kestner, présentée par M. A. Wurtz.

— Sur les amylamines secondaires et tertiaires, dérivant de l'alcool amylique actif de fermentation. Note de R. T. Plimpton, présentée par M. Wurtz.

— Action du perchlorure de phosphore sur l'aldehyde isobutylique. Note de M. S. Œconomidès, présentée par M. A. Wurtz.

— Préparation de l'alcool isobutylique. Note de M. S. Œconomidès, présentée par M. A. Wurtz.

— Sur les produits de la distillation de la colophane. Note de M. A. Renard, présentée par M. A. Wurtz.

— Reproduction artificielle des diabases, dolérites et météorites à structure ophitique. Note de MM. F. Fouqué et A.-Michel Lévy.

— Sur le terrain dévonien de Diou (Allier) et de Gilly (Saône-et-Loire. Note de M. A. Julien.

— Sur l'application des cristaux de chambres de plomb. Note de M. Sulliot, présentée par M. Wurtz. — « Appliquant les procédés de MM. Ch. Girard et Pabst pour la désinfection des gaz odorants s'échappant des fosses d'aisances, par l'emploi des cristaux de chambres de plomb en dissolution dans l'acide sulfurique, j'ai dû chercher en même temps le meilleur moyen d'atteindre ces odeurs aussi bien que les germes et ferments dans de grands espaces.

On sait que l'acide azoteux, ainsi que l'ozone, a la propriété d'oxyder et de détruire les matières organiques et les germes, et que c'est à sa présence et à celle de l'ozone que l'air doit de se purifier sans cesse.

MM. Ch. Girard et Pabst ont indiqué dans ce but l'acide sulfurique nitreux, qui purifie, en brûlant les matières délétères, les gaz que l'on met en contact avec lui.

J'ai essayé d'appliquer ce système à la ventilation d'espaces clos, chambres, etc. Le moyen le plus simple est l'addition d'eau à l'acide sulfurique nitreux, produisant ainsi un développement immédiat considérable d'oxyde nitreux, mais dont l'action instantanée a besoin d'être modérée en bien des cas.

Pour arriver à ce résultat, j'ai placé dans les chambres à désinfecter des vases poreux remplis d'acide sulfurique nitreux. L'acide suinte le long des parois, et l'air, toujours humide, forme assez de vapeurs nitreuses pour détruire toute infection de l'air et atteindre les germes de toutes sortes.

Cependant ce procédé donne encore quelquefois trop de vapeurs nitreuses irritantes pour être supportées dans les chambres de malades, et j'ai dû rechercher le moyen de les atténuer. J'y suis arrivé en entourant le vase poreux cylindrique d'un second vase contenant de l'alcool éthylique. J'ai constaté la formation d'éther azoteux masquant une certaine quantité de gaz nitreux, mais pouvant être facilement supportés par les personnes les plus délicates. Ce moyen, d'une rare facilité d'application, est fort peu coûteux. Il me semble devoir appeler l'attention des hygiénistes et a été confirmé par les recherches de M. Peyrusson, publiées dans les *Comptes rendus* le 28 février dernier.

Les gaz nitreux, comme leur éther, sont donc, comme MM. Girard et Pabst l'ont déclaré l'année dernière à l'Académie, non-seulement destructeurs des germes, mais destructeurs des gaz odorants produits par les fermentations diverses, comme je l'ai prouvé pratiquement en installant à l'hôpital de la Pitié, par exemple, deux appareils sur d'énormes fosses notoirement infectes auparavant. Les gaz produits, ainsi que l'air saturé d'odeurs, sont appelés dans une colonne haute de 1 mètre environ, remplie de coke mouillé d'acide sulfurique nitreux.

Lorsque l'air humide et les gaz s'échappant de la fosse viennent rencontrer le coke, il se forme des vapeurs nitreuses qui décomposent les produits odorants avec une dépense très-minime de ce réactif, ce qu'on ne pourrait faire avec l'éther nitreux, en raison du prix de l'alcool.

J'ai pensé que ces divers procédés d'application des cristaux de chambres de plomb à la désinfection pourraient intéresser l'Académie. »

Séance du 11 avril. — Sur le peroxide d'éthyle. Note de M. Berthelot. — « L'action de l'ozone sur l'éther a été observée d'abord, je crois, par M. von Babo : ce savant a remarqué en passant qu'elle donnait naissance à de l'eau oxygénée. J'ai reconnu depuis que cette cette formation n'est pas immédiate; car l'éther, même anhydre, absorbe peu à peu l'ozone, et l'eau oxygénée prend naissance seulement sous l'influence de l'eau, par la destruction d'un premier composé. Étant revenu sur cette étude, j'ai réussi à isoler le produit primitif. On le prépare en dirigeant à travers l'éther anhydre un courant lent d'oxygène, absolument sec et fortement ozoné. L'absorption de l'azone a lieu peu à peu, quoique incomplètement. On poursuit pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que tout l'éther ait disparu par évaporation. Il reste un liquide dense, sirupeux, miscible avec l'eau : c'est le *peroxyde d'éthyle.* »

— Sur l'intégrale eulérienne de seconde espèce. Note de M. Gylden.

— Recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux, par MM. L. Cailletet et P. Hautefeuille. — « Les mélanges formés d'un gaz facilement liquéfiable et de l'un des gaz réputés permanents présentent, lorsqu'on les comprime, des phénomènes qui n'ont pas tous été décrits. On sait que l'acide carbonique, par exemple, mélangé à une certaine proportion d'air, constitue, à la température ordinaire, un mélange gazeux qui fournit, lorsqu'on le comprime, des couches liquides de densités décroissantes, surmontées d'un résidu gazeux. On sait également qu'à des pressions élevées la surface de séparation du liquide et du gaz peut cesser d'être visible. Nous avons étudié, dans une précédente communication, certains cas où ce phénomène est le signe d'une vaporisation complète.

Il restait à déterminer les conditions dans lesquelles on peut obtenir la liquéfaction totale des gaz mélangés. Cette liquéfaction n'a été réalisée jusqu'ici qu'à la condition de comprimer des mélanges très-riches en gaz liquéfiable, parce que la diffusion de couches de densités décroissantes est extrêmement lente dans des tubes capillaires. Il était donc nécessaire de trouver, dans l'impossibilité où l'on est d'opérer dans d'autres vases que des vases cylindriques d'un très-petit diamètre, un mode opératoire qui rendît les résultats des expériences indépendants de cette circonstance.

Il suffit, pour atteindre ce but, de ne comprimer le mélange gazeux homogène qu'à une température assez élevée pour que les pressions les plus fortes restent impuissantes à faire cesser l'état gazeux, puis d'abaisser la température assez régulièrement pour que tous les points du tube capillaire qui contient le mélange passent en même temps par la température à laquelle peut se produir un changement d'état. Le système gazeux homogène fournit alors un liquide homogène. Le mélange se conduit comme un gaz unique; il présente un point critique de température au-dessus duquel il conserve l'état gazeux, au-dessous duquel il se condense.

L'emploi de cette méthode nous a permis d'obtenir de l'acide carbonique condensé contenant une forte proportion d'oxygène, d'hydrogène ou d'azote. Ces liquides mixtes sont formés d'un corps connu à l'état liquide dans les conditions de température et de pression réalisées dans les expériences et d'un corps qui concourt à former un liquide, bien que sa température soit élevée pour qu'il puisse exister isolément sous cet état.

Le mélange d'acide carbonique et de cyanogène peut être considéré comme le type des liquides mixtes que nous avons étudiés, et ce mélange conserve ses caractères à des températures notablement supérieures à celle qui correspond au point critique de son élément le moins facile à liquéfier. Si la densité de l'acide carbonique liquéfié était inconnue, il serait possible de la déduire de la densité du liquide mixte formé de cyanogène et d'acide carbonique; nous serons donc également autorisés à déduire la densité que posséderait un liquide moins facile à obtenir que l'acide carbonique, en nous basant sur la densité d'un liquide mixte convenablement choisi.

Les expériences que nous avons entreprises pour déterminer les densités de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène liquéfiés feront l'objet d'une prochaine communication. »

— Sur les raies du fer dans le soleil. Lettre de M. N. Lockyer à M. Dumas.

— Sur des pucerons attaqués par un champignon. Lettre de MM. Max Cornu et Ch. Brongniart à M. Dumas.

— Sur l'intégration des équations linéaires, par le moyen des fonctions abeliennes. Note de M. H. Poincaré.

— Sur les formules de représentation des fonctions. Note de M. P. Dubois-Reymond, présentée par M. Hermite.

— Étude sur la vapeur du bisulfhydrate d'ammoniaque. Note de M. Isambert.

— Sur les chlorures, bromures et iodures de soufre. Note de M. J. Ogier, présentée par M. Berthelot.

— Sur le développement du *Tricuspidaria nodulosa* et sur son cysticerque; par M. P. Mégnin.

— Etudes sur quelques points de l'anatomie du *Sternaspis scutata*; par M. Max. Bietsch.

— Sur les différentes espèces d'ours dont les débris sont ensevelis dans la caverne de Lherm (Ariège); par M. H. Filhot.

— Production d'un silicate de baryte hydraté en cristaux; par M. Le Chatelier. — « Les flacons d'eau de baryte, abandonnés longtemps dans les laboratoires sans être nettoyés, se recouvrent intérieurement d'un dépôt blanc jaunâtre; il se forme également, contre les parois, de beaux cristaux transparents, dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs millimètres. Ce dépôt et ces cristaux, dont la nature ne paraît pas avoir encore été reconnue, sont dus à un silicate de baryte hydraté, dont la silice provient très-vraisemblablement du verre des flacons.

La composition des cristaux répond à la formule $BaO, SiO^2, 7HO$: soit baryte 45.2, silice 17.7, eau 37.1.

On reproduit très-facilement ce silicate, en mettant en suspension de la silice calcinée dans de l'eau de baryte. Au bout de quelques jours, les parois du flacon se recouvrent de petits cristaux microscopiques, présentant les mêmes caractères cristallographiques que les cristaux produits naturellement. Ces cristaux se déposent d'ailleurs sur toute la hauteur du flacon, ce qui exige une dissolution préalable de la silice dans l'eau de baryte.

Ce silicate n'existe pas dans la nature. Mais il existe dans le laboratoire de M. Pisani qui l'a déjà obtenu et décrit. »

— Sur la production d'un phosphure de fer cristallisé et du feldspath anorthite, dans les incendies des houillères de Commentry. Note de M. E. Mallard.

— Sur les crues de la Seine pendant l'hiver de 1881. Note de M. G. Lemoine, présentée par M. L. Lalanne.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 9 mars 1881. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : M. A. Scheurer, Bourcart, Camille Kœchlin, Jean Meyer, Jules Meyer, Nœlting, Royet, Schœn, Prud'homme, Stamm, Vaucher, Witt, Witz, Zurcher, Jeanmaire ; total : quinze membres.

M. le Secrétaire donne lecture d'une lettre de M. Pfeiffer, de Strasbourg, annonçant qu'il a pris un brevet pour une amélioration apportée à l'impression des dessins à plusieurs couleurs et demandant l'avis du comité. L'invention consiste à placer entre les rouleaux imprimeurs soit des petits tambours chauffés à la vapeur, soit des rouleaux valeurs. Ces derniers sont communément employés dans l'industrie; quant aux tambours chauffés, des essais en grand en auraient montré les inconvénients.

Une lettre de MM. Pfeiffer et Jugenohl, de Strasbourg, accompagnée d'une planche, donne la description d'une machine à imprimer à plusieurs couleurs, d'un tout nouveau système. Ces messieurs demandent la médaille affectée à une invention de ce genre (offrant des avantages sur les anciennes machines). — Renvoi au comité de mécanique.

Le comité passe à l'examen de différents plis cachetés, ouverts à la dernière séance de la Société :

1° Pli cacheté déposé par M. Benner, de Darnétal, pour se réserver la priorité d'un procédé permettant d'imprimer le noir d'aniline à côté du violet garance par teinture, sans qu'on ait à craindre les coulages ou les auréoles aux points de contact, 24 octobre 1860, Le procédé consiste à mettre un grand excès d'acétate de chaux dans le mordant violet.

2° Dépôt de M. Ad. Durot pour se réserver la priorité de l'application de la photographie à la confection des dessins industriels. 25 novembre 1868.

3° Pli déposé par M. Ch. Brandt pour prendre date de l'emploi des sels de naphtylamine en impression, par des procédés analogues à ceux usités avec les sels d'aniline pour obtenir du noir. 3 février 1869.

4° Pli déposé par M. L. Gautier, de Lyon, traitant de l'action des sels stanniques sur quelques matières d'origine animale et de leur application à la charge de la soie et au tannage des peaux. 20 juin 1869. — Ce pli sera publié dans les Bulletins.

5° Pli déposé par M. le docteur Herrmann Mühlhæuser, de Bâle, 20 octobre 1869, sur la préparation de l'alizarine artificielle.
L'auteur commence par préparer l'anthrol qu'il transforme en bi et trioxyanthraquinone, au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, puis ces dernières en alizarapurpurine, en les chauffant avec de la potasse caustique.

6° Pli déposé par M. Achille Bulard, de Moscou, le 1er juillet 1869. — Application de l'indigo sur tissus par vaporisage, en le mélangeant avec du zinc en poudre et un carbonate alcalin.

Révision du programme des prix.
Le prix n° 14 est supprimé.
La séance est levée à sept heures.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE DU SULFATE DE SOUDE

DANS LE SULFATE DE SOUDE BRUT

RÉSIDU DE LA FABRICATION DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET AZOTIQUE

Par M. Armand Bertrand,
Chef des laboratoires de chimie analytique de la manufacture de Javel.

Les impuretés du sulfate de soude brut sont : du sulfate de chaux, de fer, d'alumine, de magnésie, de l'acide sulfurique libre, de la silice, des chlorures ou des nitrates.

Pour déterminer la proportion de sulfate de soude que renferme un sulfate brut, habituellement, on dose : 1° l'acide libre avec une solution alcaline titrée (ce dosage n'est pas rigoureux, parce que le sulfate de fer a une réaction acide au tournesol); 2° on dose l'acide sulfurique total; 3° la chaux; 4° le fer et l'alumine. Par le calcul, on détermine la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour saturer la chaux, le fer et l'alumine, et ce poids d'acide sulfurique, augmenté de celui qui est à l'état de liberté, est retranché de l'acide sulfurique total; le reste de l'acide sulfurique est calculé comme sulfate de soude.

Ce procédé demande beaucoup de temps et ne donne pas des résultats exacts.

Bohlig a indiqué un procédé de dosage des sulfates alcalins qui repose sur la transformation d'un sulfate alcalin en carbonate, par digestion avec du carbonate de baryte; en présence d'un excès d'acide carbonique, la double décomposition serait complète et il suffirait alors de titrer le carbonate alcalin avec un acide normal; cette méthode, assez simple en apparence, est cependant d'une exécution compliquée. De plus, Rose a fait voir que les carbonates alcalins peuvent décomposer complétement le sulfate de baryte

précipité, et il serait bien surprenant que cette réaction inverse ne se produisît pas au moins partiellement.

Pour déterminer exactement par un procédé volumétrique la proportion réelle du sulfate de soude que renferme le sulfate de soude brut, j'ai adopté la méthode suivante, qui, tout en étant très-rapide, donne des résultats exacts :

On dissout dans l'eau chaude 1 gramme de sulfate à essayer, on précipite par un excès d'eau de baryte, on laisse refroidir et on filtre (1). Dans la liqueur claire, on fait passer un excès d'acide carbonique ; on chauffe ensuite à l'ébullition, on laisse refroidir complétement, on filtre, et, dans la solution limpide, on dose le carbonate de soude (correspondant au sulfate de soude primitif) avec l'acide sulfurique normal.

Pour plus d'exactitude, on peut commencer le dosage du carbonate de soude avec de l'acide normal et achever la saturation avec un acide $\frac{N}{10}$

1 centimètre cube SO^4H^2 Normal = $0^{gr}.071$ $NaOSO^3$

1 — — $\frac{N}{10}$ = $0^{gr}.0071$ —

Sur le dosage des nitrates.

Par M. Armand Bertrand.

I. — Dans Bolley (*Recherches et essais chimiques*, p. 168), on trouve un procédé de dosage des nitrates alcalins qui repose sur cette réaction : si on calcine un mélange de nitrate alcalin et d'acide oxalique, le nitrate est transformé en carbonate qu'il suffit de titrer avec un acide normal.

Ce procédé est inexact. En effet, les nitrates alcalins du commerce renferment des chlorures, l'acide oxalique déplace HCl (2) ; il se forme un oxalate, et, par suite, un carbonate ; on trouve par ce procédé des résultats trop élevés.

Dans les nitrates du commerce, la transformation du chlorure en carbonate par l'acide oxalique est à peu près complète. Il faut alors retrancher de la quantité totale de carbonate alcalin celui qui a été fourni par le chlorure dont on a toujours à faire le dosage.

Avec cette petite modification, le procédé à l'acide oxalique donne des résultats exacts.

1 centimètre cube SO^4H^2 normal = $0^{gr}.085$ $NaOAzO^5$

$NaCl \times 1.45 = NaOAzO^5$

Exemple : Nitrate de soude commercial, 1 gramme.

$NaCl$ = 1.05 pour 100.

Nitrate de soude déterminé par l'essai alcalimétrique = 98.04 pour 100.

1.05 $NaCl \times 1.45$ = 1.52 $NaOAzO^5$ à retrancher de 98.04 = 96.52

d'où l'échantillon a pour composition :

$NaCl$..... = 1.05 pour 100.

$NaOAzO^5$ = 96.52 —

II. — Le procédé de Joulie pour le dosage des nitrates, qui est basé sur une réaction indiquée par Rose (*Analyse qualitative*, p. 719) : transformation des azotates en chlorures par calcination en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, donne également des résultats trop forts, car les sulfates (excepté celui de magnésie), les carbonates et les fluorures font aussi la double décomposition avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

III. — Quant à la méthode gazométrique (AzO^2) de Schlœsing, décrite dans Grandeau

(1) Cette séparation du sulfate de baryte est *indispensable*. Si l'expérience se faisait dans un même vase, $BaOSO^3$ réagirait sur $NaOCO^2$ et on obtiendrait des résultats trop faibles.

(2) Dans une précédente Note (Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, 1876), j'ai montré que l'acide oxalique réagit sur les bromures et sur les iodures en déplaçant l'hydracide.

(*Traité d'analyse des matières agricoles*, page 43). Tous les chimistes qui l'emploient savent combien elle demande de soins et d'attention. Je trouve qu'on facilite beaucoup l'expérience en faisant précéder l'appareil de Schlœsing d'un ballon de 2 litres environ, aux trois quarts plein d'eau constamment maintenue en ébullition. De cette façon, on peut sans crainte d'absorption faire couler la solution du nitrate dans le petit ballon, et l'on peut s'éloigner de son appareil sans crainte d'accident.

Sur l'iodal.

Par M. ARMAND BERTRAND.

Plusieurs chimistes ont essayé inutilement d'obtenir l'iodal. Pour ma part, j'ai observé que, si l'on fait passer un courant d'acide iodhydrique dans du chloral ou du bromal anhydre, une double décomposition a lieu; il se dégage de l'acide bromhydrique ou chlorhydrique et il se fait de l'iodal.

En effet, si on reprend par l'eau le produit de la réaction et qu'on le sature par la potasse, on obtient de l'iodoforme.

L'équation suivante explique la réaction :

$$C^2HBr^3O + 3HI = C^2HI^3O + 3HBr$$

ou :

$$C^2HCl^3O + 3HI = C^2HI^3O + 3HCl$$

Certains ouvrages, Pelouze et Frémy (*Traité de chimie*) et Dorvault (*L'Officine*), entre autres, décrivent l'iodal comme un corps bien connu, bouillant à 25 degrés, et qu'on aurait essayé comme anesthésique. Ces auteurs ont accepté comme exactes les quelques lignes que Gerhardt, dans son *Traité de chimie*, 1er volume, donne comme parfaitement douteuses. C'est évidemment un manque de réflexion qui leur a fait écrire que l'iodal bouillait à 25 degrés, car il est bien certain que ce corps, qui n'a pas encore été isolé, doit distiller au-dessus de 200 degrés, si toutefois il n'est pas décomposé à cette température élevée.

Cette expérience date de septembre 1880. Depuis, je n'ai eu ni le temps, ni surtout les ressources nécessaires pour m'en occuper. Toutefois, en attendant mieux, je crois devoir indiquer ces premiers résultats.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Procédé pour nettoyer la gutta-percha.

On dissout la gutta-percha dans la benzine bouillante et on ajoute du plâtre bien lavé. Le plâtre tombe au fond entraînant toutes les impuretés insolubles dans la benzine. Cela fait, on mélange la liqueur, en l'agitant constamment, avec le double de son volume d'alcool à 90 pour 100, que l'on ajoute par petites portions. La gutta-percha se précipite sous forme d'une gélatine parfaitement blanche. Pour la dessécher, il est nécessaire de l'exposer à l'air pendant assez longtemps. (*Chemical Review.*)

Nickelage galvanique.

L'acide borique, ajouté aux sels de nickel, a pour effet de favoriser leur précipitation électrolytique; il empêche, en outre, la formation de combinaisons basiques de nickel à à l'électrode positive.

Les meilleures proportions à employer dans ce but sont : 5 parties de chlorure de nickel et 2 parties d'acide borique, ou bien 2 parties de sulfate de nickel et 1 partie

d'acide borique. On y mêle de la potasse, de la soude ou de la chaux caustiques jusqu'à ce que le précipité formé cesse de se redissoudre.

Le nickel précipité de ces solutions est très-mou, flexible et malléable.

(*Polytechnisches Zeitung.*)

Essai du charbon animal.

La falsification du charbon animal destiné aux raffineries se reconnaît facilement de la manière suivante : on met dans un petit creuset de porcelaine 10 grammes du charbon à essayer après l'avoir réduit en poudre très-fine, et l'on chauffe jusqu'à ce que toute la matière organique soit détruite. La perte ne doit pas dépasser la dixième partie du poids.

Pour savoir si ce charbon a déjà servi, on le fait d'abord bouillir plusieurs fois dans l'eau pure; puis on le sèche avec du papier buvard et on le passe de nouveau à l'ébullition dans l'eau additionnée de 2 grammes de potasse caustique. Au bout de quinze minutes, on filtre. Si la liqueur qui passe est colorée, c'est que le charbon avait déjà servi et a été insuffisamment avivé. (*Neue Erfind*, t. VIII, p. 11.)

Moyen contre l'explosion des chaudières.

La partie supérieure du tuyau de la cheminée est percée d'un trou dans lequel est vissée une boîte de laiton légèrement conique et ascendante. La partie supérieure de cette boîte pénètre de 4 centimètres environ dans l'intérieur de la chaudière; elle est fermée par une pièce formée d'une composition métallique très-fusible. Lorsque le niveau de l'eau descend de manière à laisser à découvert cette partie de la boîte, le métal est fondu par la chaleur de la chaudière, la vapeur se précipite dans la cheminée et éteint le feu.

Cet appareil est fréquemment usité en Angleterre, et les compagnies d'assurance accordent un rabais de 10 pour 100 pour les chaudières qui en sont munies.

Préparation de l'acide glycolique à l'aide du sucre.

On fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 1 partie de sucre de canne avec 20 parties d'acide sulfurique à 2 pour 100; on sépare l'acide sulfurique par le carbonate de baryte et l'on verse la liqueur filtrée dans un mélange de 2 parties de carbonate de chaux et d'oxyde d'argent préparé avec 10 parties de nitrate. Après le dégagement de gaz, que l'on peut accélérer en chauffant à 50 degrés, on filtre, on lave et on évapore. Au bout de vingt-quatre heures généralement, la cristallisation du glycolate de chaux est terminée. (*Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 191.)

Action nuisible du sucre de pomme de terre.

Le sucre de pomme de terre est très-souvent employé pour corriger les vins aigres et pour préparer les boissons de ménage.

Les docteurs Nessler et Max Barth ont étudié sur eux-mêmes les effets d'un sucre de pomme de terre provenant de l'Alsace et qu'ils avaient fait fermenter en lui ajoutant de la levûre.

Les expériences ont démontré une action toxique que ce sucre exerce sur l'organisme; il produit des maux de tête, des sueurs froides, des vomissements. La cause de ces phénomènes morbides doit être attribuée aux impuretés mélangées au sucre, car à l'état pur il n'est pas un poison.

Le docteur Nessler est d'avis qu'en attendant qu'on puisse l'obtenir à l'état de pureté parfaite, le sucre de pomme de terre ne doit pas être employé à la préparation de boissons.

Dans l'Amérique du nord, ce sucre est employé en grandes quantités pour falsifier le

sucre de canne, les sirops, etc. Comme impuretés, on y a trouvé du sulfate de fer, de l'acide sulfurique libre et du sulfo-saccharate de chaux. Aussi le sucre de pomme de terre est-il appelé là-bas « sucre-poison ». (*Landw. Stat.* et *Chemiker Zeitung*.)

Préparation de ferricyanure de potassium.

Par l'ébullition d'une solution parfaitement neutre de ferrocyanure de potassium avec un excès de peroxyde de plomb, auprès d'un réfrigérant à reflux, on ne peut transformer en combinaison ferrique que le 21.8 pour 100 du ferrocyanure employé. La cause en est la formation de potasse caustique pendant la réaction. L'auteur a eu l'idée de fixer la potasse à l'aide d'un acide fort, et il réussit ainsi à opérer, même à froid, la transformation totale du ferrocyanure de potassium en ferricyanure.

Dans la fabrication en grand, l'oxyde de plomb que l'on obtient dans ce procédé peut facilement être lavé et changé de nouveau en peroxyde par l'ébullition avec une solution de chlorure de chaux.

Le minium et le bioxyde de manganèse agissent comme le peroxyde de plomb; mais, dans l'industrie, leur emploi paraît être lié à d'assez grandes difficultés.

(*Dingler's Polytechnisches Journal.*)

Essai du pétrole.

Le point précis où un pétrole développe des gaz inflammables peut être reconnu soit à sa densité, soit à sa température d'ébullition, ou bien encore en recherchant son indice de réfraction.

Par ces moyens, on arrive à des résultats plus rigoureux qu'à l'aide des nombreux appareils qui, dans ces derniers temps, ont été imaginés dans ce but.

Un pétrole de bonne qualité doit avoir une densité supérieure à 0.800; les meilleures sortes atteignent jusqu'à 0.824.

Quant au point d'ébullition, pour qu'un pétrole remplisse la condition de ne dégager de gaz inflammables au-dessous de 30 degrés, il faut qu'il ne laisse passer de carbure d'hydrogène qu'au delà de 140 degrés.

Un pétrole qui satisfait aux conditions ci-dessus a pour indice de réfraction 1.4489.

(*Widerhall der Nahrungsfrage.*)

Le nouveau projet de loi du Conseil d'État sur l'exercice de la pharmacie.

C'est la rougeur au front et avec une tristesse pleine d'amertume que nous avons lu le nouveau projet de loi que l'on destine aux pharmaciens de notre époque.

Nous ne doutons pas que les découragés de la profession et ils sont nombreux, croyant à un avenir meilleur, crédules et simples qu'ils sont, n'applaudissent à ce projet, car il atteint surtout les pharmaciens producteurs, gens plus avisés; mais le conseiller qui l'a rédigé, dans son ignorance de la question, sans doute, n'a légiféré que pour les premiers.

Il y a des gens, d'ailleurs, que la liberté effraye et qui lui préfèrent la servitude. Ceux-là seront enchantés de se savoir toujours sous la double surveillance de la police et de quelques paons leurs confrères, traités comme des forçats et bouclés dans leurs officines et le jour et la nuit. Plus que jamais, valets du médecin, ils devront attendre son ordonnance pour la vente la plus misérable et la moins médicale. Si sa recette est insuffisante pour vivre, il lui est interdit de cumuler avec cette occupation une autre profession et de s'adjoindre aucun capitaliste comme associé si ce dernier n'est pas lui-même phar-

macien. Mais s'il était pharmacien, vous savez bien qu'il ne serait pas capitaliste, et pourquoi cette exclusion injuste?

Le médecin, livré à ses propres forces, privé de ces produits tout prêts, si commodes pour lui et qui évitent tant d'erreurs souvent suivies de mort, va de nouveau, dans ses ordonnances, formuler les potions les plus fantastiques et préparer dans l'estomac de son malade les décompositions les plus drôles, ignorant de toute chimie qu'il est; mais si le pharmacien donne, lui, un simple conseil, il se trouvera sous le coup d'exercice illégal de la médecine et les amendes de 2,000 et 3,000 francs lui tomberont sur la tête.

Quelle triste position réserve-t-on donc à ce pharmacien à qui l'on demande tant de science pure aux examens et à quoi lui servira-t-elle si toute initiative lui est interdite?

Que penser maintenant de nos professeurs des Écoles de pharmacie qui laissent rédiger de pareils projets de loi, que penser aussi de cette Société de pharmacie se mettant quarante comme à l'Académie, non pour rédiger un dictionnaire, mais pour corriger un mauvais Codex dont personne n'a besoin mais que l'on sera forcé d'acheter si l'on ne veut pas avoir une amende de 10 à 100 francs. Ne ferait-elle pas mieux de protester en masse contre une pareille loi au lieu d'y aider?

Triste! triste! la pharmacie qui depuis vingt ans se relevait, travaillait, refaisait l'une après l'autre chaque préparation, améliorait et refaisait la vieille thérapeutique des anciens apothicaires va retomber dans le Codex, pouah! et comme des mineurs ou des incapables se retrouver sous le joug d'une Commission d'examen.

Mais on les connaît les Commissions d'examen et celle de l'Académie de médecine nous montre depuis longtemps ce qu'elles savent faire. En trente ans, parmi quelques rares approbations faites par elle, elle a remarqué surtout la poudre sulfureuse pour bains artificiels de Marcellin Pouillet, quelque chose de très-malin comme on sait. Certes un pharmacien n'est pas un électricien et ne peut faire les découvertes d'un Edison, mais celui qui porte le nom de Pouillet pouvait trouver quelque chose de plus relevé, et l'Académie de médecine qui, de *partis pris*, rejette tout ce qu'on lui présente, n'aurait pas dû faire une exception pour cette spécialité dartreuse.

Nous ne prendrons pas la place de notre journal pour reproduire le projet de loi de l'inconscient conseiller qui l'a rédigé, il faudrait le discuter et d'autres plus courageux que nous feront cette triste besogne; nous nous contenterons de déclarer, qu'à nos yeux, il est injurieux, attentatoire à toute liberté pour une profession libérale respectable, qu'il est décourageant, qu'il portera une atteinte grave aux progrès de la profession médicale, où la pharmacie tient une place importante, et qu'il sera enfin pour le public, dont on veut, dit-on, protéger la santé, une désillusion profonde. Jusqu'ici, disait dernièrement à l'Académie de médecine le docteur Hardy, on a laissé chacun libre de se traiter à sa guise; il n'y avait pas de thérapeutique officielle. Il y avait autrefois une religion d'État, je ne voudrais pas que l'on établit une médecine d'État. On oppose l'intérêt général, mais c'est là un argument que l'on a toujours invoqué pour justifier toutes les mesures restrictives de la liberté.

Espérons que le Ministre, à qui on a déjà fait signer deux circulaires malheureuses, mettra au panier ce projet de loi d'un autre âge; la loi de l'an XI suffit d'ailleurs, et puisqu'on ne veut pas l'abroger purement et simplement, il est inutile en la rééditant de l'aggraver encore.

Dr QUESNEVILLE

P. S. Un mot maintenant sur la circulaire du Ministre qui a proscrit l'emploi de l'acide salicylique. M. Tirard ignore sans doute que cet acide doit sa grande vogue à H. Kolbe, chimiste allemand, excellent chimiste, mais cruel et insolent pour tous ses confrères en général. Or, un de ceux qui ne veulent pas entendre parler d'acide salicylique a été *traîné dans la boue* par lui, c'est son expression. Et voilà les savants que l'on consulte!

Le Propriétaire-Gérant : **Dr QUESNEVILLE.**

17683 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE - QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

474e Livraison. JUIN Année 1881

Avis aux Abonnés.

Ceux de nos Abonnés pour la France et l'étranger qui n'ont pas encore acquitté le montant de leur abonnement pour 1881, sont priés de le faire avant le 25 juin, nos traites devant être faites à cette époque, et, à partir du 1er juillet, un mandat de 21 francs pour la France devant leur être présenté.

Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE

NOUVEAU FOURNEAU MÉCANIQUE, SYSTÈME CONTINU DE FABRICATION DU SULFATE DE SOUDE

Par James Mactear.

(*Journal de la Société des arts*, 4 février 1881.)

La fabrication du sulfate de soude, ou, en style commercial, du *pain de sel*, occupe, dans le domaine de la chimie industrielle, un rang secondaire relativement à celle de l'acide sulfurique. C'est le premier degré, pour ainsi dire, de la production de l'alcali ou *cendre de soude* et de la poudre à blanchiment, articles essentiels dans la plupart de nos industries nationales.

Le procédé est bien simple. On mêle du sel ordinaire à l'acide sulfurique; le mélange est soumis à la chaleur dans un fourneau et l'on obtient pour résultat du sulfate de soude et du gaz acide chlorhydrique. Dans la pratique, cependant, il y a divers inconvénients : les fuites de gaz en plus ou moins grande quantité incommodent fort les ouvriers, et l'opération est dure.

Aux premiers jours de la fabrication de la soude, le fait de *décomposer* le sel s'accomplissait dans un petit fourneau à réverbère. Toutes les vapeurs acides s'échappaient dans l'air par une cheminée. Mais, le commerce ou la fabrication grandissant en importance, la quantité de sel décomposé augmentant rapidement, le préjudice porté aux récoltes et à la végétation en général, et les graves incommodités occasionnées par le dégagement des gaz acides suscitèrent de vives réclamations. Aussi, tous les fabricants adoptèrent différentes mesures, à l'effet de diminuer la déperdition du gaz acide. On essaya avec plus ou moins de succès nombre de projets ingénieux. Celui de M. Gossage ne tarda pas à se montrer éminemment supérieur. Aujourd'hui, presque tous les fabricants de soude l'ont adopté.

Tandis qu'on s'occupait des produits gazeux, on faisait de constants efforts en vue d'améliorer la construction des fourneaux; mais on n'obtenait pas le même succès que dans la condensation des gaz acides. Ceux-ci, déjà en 1839, étaient réputés une sorte de fléau, à tel point que M. Ford prit alors un brevet à l'intention de mener à bonne fin les opérations qui se rattachent à la décomposition du sel; on voyait en dessin une flotille en mer, « assez éloignée de terre pour empêcher les gaz d'atteindre le rivage. »

Il est intéressant de suivre les progrès accomplis peu à peu dans la forme et le traitement des fourneaux. Primitivement, le fourneau employé dans la Grande-Bretagne était un simple fourneau à réverbère; on y mêlait le sel et l'acide dans le creuset de brique; les fumées de l'acide s'échappaient dans la cheminée avec les produits de la combustion. Grâce au fort tirage de ce fourneau, les ouvriers se plaignaient rarement d'être incommodés par les gaz acides.

Depuis l'invention de la poudre à blanchiment, par Charles Tennant, 1799, on obtenait le chlore en mélangeant du sel, du manganèse et de l'acide sulfurique, cela jusque vers 1823, quand on vint à user d'un système de décomposer le sel dans des fourneaux et de condenser l'acide chlorhydrique dans l'eau. Dans le principe, on employa de larges cylindres de fer; les condenseurs étaient des tuyaux de faïence, parfois revêtus de silex ou cailloutés. C'est vers cette époque également que l'on inaugura les fourneaux à deux couches ou compartiments, déjà usités en France où, depuis 1816, la maison Chaptal et d'Arcet condensait l'acide chlorhydrique et l'utilisait dans la fabrication de la gélatine provenant des os. Parmi les vieux papiers de ma maison, il y a une série intéressante de lettres adressées par les personnes susdésignées. Il y est dit, à la date de 1816, qu'ils faisaient 44,000 livres par jour de soude brute (cendre noire), de 20 pour 100 à 21 pour 100 de soude, et qu'ils mettaient en usage le sel produit à Marseille par l'évaporation de l'eau de mer, la dépense d'acide sulfurique étant de 83 pour 100 sur 100 parties du sel.

Quand se modifièrent peu à peu les fourneaux à réverbère et à simple couche, le premier changement consista purement dans la forme de la couche unique; cette forme devint circulaire et présenta l'aspect d'un bassin. Pendant nombre d'années, ce fourneau fut mis en usage et il prit le nom de *fourneau Dandy*.

Voici le passage d'un vieux Mémoire sur la fabrication du *pain de sel;* il est intéressant :

« L'acide muriatique est l'épouvantail du fabricant de soude. Son action nuisible est insupportable pour le voisinage, quand il se dégage dans l'atmosphère, et il n'est que trop difficile de le condenser entièrement. Quand on fait le salignon dans des fourneaux pareils (ceux de Dandy), l'acide muriatique dégagé est tellement incorporé à l'air et à la fumée que l'isoler complètement est presque, sinon tout à fait, impossible. La seule méthode consiste à faire passer les gaz mélangés sur une grande étendue d'eau froide ; mais celle-ci, si elle parvenait à condenser la totalité de l'acide, détruirait, en échauffant l'air, le tirage ; dans la pratique, cela peut réussir seulement en partie. On retire la plus grande partie de l'acide et on amoindrit ainsi positivement son action nuisible ; mais il doit s'en échapper encore, et l'on voit que, pour le malheur du fermier voisin, le remède est inefficace. »

Puis le second perfectionnement du fourneau à pain de sel fut sa disposition en deux couches, au lieu d'une seule employée antérieurement. La première, ou couche de décomposition, était formée d'abord d'une chaudière en plomb garnie de briques, tandis que la couche de cuisson était simplement à fond de briques. Bientôt on remplaça la chaudière en plomb par une en fonte, composée de tôles et également revêtue de briques. Cette forme de fourneau fut d'un usage assez répandu pendant plusieurs années. Le 8 mai 1837, Thomas Bell se faisait breveter pour un fourneau où était introduit l'élément moufle ; le fourneau, ou, comme il l'appelle, le four, n'avait qu'un lit, était construit en fer garni extérieurement et intérieurement de briques, et se voûtait à double cintre ; les vapeurs, après avoir passé à travers une série de tuyaux dans l'intérieur du lit ou foyer, passaient au-dessus, entre les deux voûtes, si bien que l'on assurait la chaleur à la fois du fond et du haut.

L'idée était neuve ; elle ne tarda guère à recevoir une meilleure application, grâce à J.-C. Gamble, 14 mars 1839. Ce dernier mit en avant l'emploi de trois sections, fours ou cornues ; dans l'une s'opérait la décomposition ou le mélange, et chacune des deux autres était destinée tour à tour à recevoir et à finir le dépôt durci provenant de la première cornue. Lee, presque aussitôt après, adopta une sorte de fourneau ouvert, dans lequel était employée une chaudière en forme de cuillère.

Gamble enchérit là-dessus, et bientôt fut mis en usage un fourneau à deux couches pour cuisson, avec une chaudière ronde et peu profonde qu'échauffait la chaleur perdue par les premières qui la traversaient.

Dès lors, le génie inventif semble avoir suivi deux courants : d'une part, on cherche à produire la plus grande quantité d'acide muriatique énergique, ce qui conduit au développement du fourneau fermé ou à moufle ; de l'autre, on étudie les moyens les plus économiques d'avoir du pain de sel, ce qui conduit au développement de la chaudière ouverte, au fourneau de Tyne ordinaire.

Les fourneaux à chaudière à calciner fermée sont aujourd'hui principalement employés dans la région de l'Ouest et en Écosse, tandis que les fourneaux ouverts sont plus répandus dans la Tyne et la région de l'Est.

Le fourneau à moufle, actuellement d'un emploi général, varie beaucoup dans ses dimensions, dans sa construction, dans son plan ; les épures fixées à la muraille montrent quelques-unes de ces variétés ; mais, l'année dernière ou il y a deux ans, la construction de ces fourneaux a reçu de grands perfectionnements, grâce à MM. Muspratt, Gamble et Deacon, qui tous ont cherché à régulariser la combustion de manière à obtenir dans les tuyaux une pression plutôt qu'un tirage.

Dans la combinaison si ingénieuse de Gamble, on emploie un combustible gazeux : c'est l'air ; il est chauffé en passant par des tuyaux de fer disposés dans la région du

chauffage. Par là, la chaleur perdue est en assez grande partie utilisée, tandis que, dans les conduits du fourneau, on réalise une forte pression de haut en bas.

D'un autre côté, Deacon arrive au même résultat en enfonçant davantage la grille au-dessous du tablier et en tirant partie de la force que possède la colonne ascendante des gaz du combustible. Ce fourneau a eu grand succès; il a réduit de beaucoup, à la vérité, la déperdition qui a lieu par la voûte du fourneau, défaut dont tous les fourneaux à moufle sont susceptibles.

Il en est ainsi pour les fourneaux fermés ou à moufle. L'autre espèce, la chaudière à calciner ou fourneau ouvert, n'a pas été autant perfectionnée dans son ancienne forme. La forme la plus plausible est celle qui admet un bassinet de fer et une chaudière à calciner; le bassinet est chauffé par un feu à part, et, dans bien des cas, la chaudière à calciner est chauffée au coke. Par là, on évite que les condenseurs ne soient étouffés par la suie.

Dans tous ces divers modes de fourneaux sur lesquels j'ai appelé votre attention, le travail se fait à la main, et cette manipulation, déjà pénible par elle-même, est rendue encore plus difficile par les vapeurs acides auxquelles sont exposés les ouvriers, surtout quand ils débarrassent les fourneaux. Aussi, le recrutement de cette classe d'ouvriers est bien plus malaisé que dans toute autre industrie relative aux alcalis.

C'est pour cette raison que l'idée d'employer des machines à la place des bras s'empara bientôt des fabricants de soude. J'ai ici le plan d'une des premières tentatives de ce genre, qui remontent à 1842 ou au delà.

L'invention d'une machine destinée à exécuter le travail des fourneaux chimiques et dont l'auteur, breveté en 1848, s'appelait Pattinson, fut le premier pas dans la voie de cette réforme, et, si tout le succès espéré ne fut pas obtenu, elle servit de prélude à de meilleurs résultats.

Vers la fin de la spécification de son brevet, il est vrai qu'il déclare, en considérant la forme usuelle du fourneau décomposant avec bassinet et chaudière à calciner, que son appareil ne convient que pour la chaudière; mais, au commencement, il en signale nettement l'application à un fourneau décomposant ou à pain de sel avec simple compartiment, dans lequel le sel et l'acide « seraient chauffés, d'une manière continue, jusqu'à dégagement d'acide muriatique et production de sulfate de soude, » et ses observations sont claires également à ce point de vue. On semble n'avoir fait guère plus jusqu'au moment où Jones et Walsh prirent leur brevet, en 1875, pour une forme de fourneau consistant en une chaudière de fer circulaire qui constituait le compartiment du four, où le sel et l'acide étaient mêlés et agités au moyen de grattoirs et rognoirs mus, comme dans le fourneau de Pattinson, par un manche central.

Le trait saillant de l'invention de Jones et Walsh était un retour au vieux système de fourneau à simple lit et la diminution considérable du travail manuel. On espérait que ce fourneau aurait un grand succès et que l'on en dresserait un grand nombre; mais il y a eu des accidents plus ou moins fâcheux, dus principalement à la détérioration de la machine, et conséquemment de lourdes dépenses nécessitées par les réparations. Lorsque ces fourneaux fonctionnaient en raison de la capacité qu'on leur attribuait, les ruptures ont constamment troublé le travail, mais tout marchait bien si l'on travaillait en petit. Dans certains cas, le fonctionnement se faisait avec régularité pendant des périodes de temps considérables sans accident sérieux; mais alors il fallait déployer une grande attention, éviter tout excès, maintenir la chaleur en bas et conjurer les effets du frottement et de l'arrachement.

Les difficultés mécaniques ont, pense-t-on, été en grande partie surmontées dans le fourneau de création récente, pour lequel ont été patentés Jones et Walsh, mars 1880; il est construit presque entièrement sur le principe du fourneau calcinant de Mactear, breveté en mai 1876, et qui, actuellement bien connu, est généralement adopté. Mais la plus grave objection élevée contre le système de Jones et Walsh (et elle ne laisse pas d'être valable vis-à-vis la nouvelle forme de leur fourneau), est que, le sel et l'acide étant entièrement additionnés dans un temps relativement court, il y a un fort dégagement d'acide

muriatique au commencement de l'opération et une rapide décroissance dans la suite. Les chiffres suivants mettent ce fait en évidence :

Fourneau chargé de NaCl.

On a commencé à le remplir à 9h.30 du matin.
On opère à 10h.30, avec du vitriol à 150° SW.
Tout le vitriol est versé à 1 heure de l'après-midi.
Premier échantillon recueilli dès que le mélange est intime à 1h.30.

Tableau présentant la décomposition par chaque heure.

1h.30	après-midi	24	pour 100 de NaCl =	72.70	pour 100 du mélangé décomposé.
2h.30	—	22	—	75.35	—
3h.30	—	14	—	85.13	—
4h.30	—	9	—	90.60	—
5h.30	—	4	—	95.92	—
6h.30	—	3.6	—	96.32	—
7h.30	—	2.4	—	97.57	—
8h.30	—	1.2	—	98.80	—

La température des gaz pénétrant dans le condenseur, après avoir passé à travers 300 pieds de tuyauterie, était de 174° Fahrenheit, à 10h.15 du matin, et de 110° Fahrenheit, à 7h.15 du soir.

Il faut user de précaution à l'égard des condenseurs, quand tout l'acide doit avoir une vive énergie, c'est-à-dire de 30 à 31° Twaddell. La quantité d'eau coulant dans le condenseur ayant été modifiée à maintes reprises durant le cours du chargement, il est nécessaire de vider une bonbonne avant de laisser passer les gaz dans la cheminée.

Un trait digne de remarque : il y a une forte diminution dans le vitriol servant à la décomposition. Ceci, naturellement, s'applique plus ou moins à tous les fourneaux mécaniques; le mélange du sel et de l'acide s'y fait plus rapidement, et il est plus complet qu'il ne l'a jamais été dans les fourneaux traités manuellement. Les fabricants qui ont mis en usage ces fourneaux de Jones et de Walsh évaluent ce résidu de 4 à 5 pour 100 sur le vitriol employé. Divers autres brevets ont été pris pour des combinaisons mécaniques; ils n'appellent guère l'attention, sauf le mode de fourneau ou appareil inventé par Cammack et Walker. Il y a là une nouvelle phase du problème, et, à ce titre, il mérite d'être étudié. A ces industriels revient l'honneur d'avoir, les premiers, conçu et exécuté la décomposition continue du sel dans un fourneau à moufle. Des difficultés mécaniques attachées à leur appareil ont empêché, il est vrai, le succès complet.

L'appareil se compose d'un cylindre en fonte, mesurant environ 120 pieds de longueur, chauffé extérieurement par une série de tuyaux soigneusement disposés et fait pour rouler sur des roues de support. Le sel et l'acide sont constamment entretenus; ils sont versés par un système d'écrou et de grattoir, monté sur un arbre; celui-ci traverse le cylindre, où la circulation des matières est secondée par sa légère inclinaison (tel est le cylindre à calciner d'Oxland pour les métaux). Le sulfate de soude s'obtient au fond de la machine, l'acide chlorhydrique n'est pas entièrement délayé dans l'air ou les vapeurs du combustible; il se condense très-facilement.

Que d'espérances furent éveillées! On crut au succès complet de ce fourneau; mais, après une dépense considérable d'argent et d'efforts, on abandonna la partie, tant furent reconnues grandes les difficultés mécaniques.

Dès lors, il n'y avait pas de fourneau complétement satisfaisant pour la fabrication mécanique du sulfate de soude, mais le problème ne laissait pas d'appeler une prompte solution. J'avais envisagé avec soin tous les différents systèmes proposés tour à tour. Selon moi, un système continu, analogue à celui qui est indiqué dans le procédé de revivifier le charbon animal par Norman et autres, et appliqué au pain de sel par Cummack et Walker, était le but à atteindre. Je renonçai à tous mes plans relatifs à la construction

d'un fourneau mécanique à moufle, et je me proposai de résoudre le problème d'un fourneau continu à pain de sel d'après le principe de la chaudière à calciner ouverte.

Les conditions de succès d'un fourneau mécanique à pain de sel sont difficiles ; celles des fourneaux où se fait un autre travail sur l'alcali ne sont pas aussi rigoureuses.

Lorsqu'on a en vue un fourneau, on doit considérer particulièrement les points suivants, sous peine d'encourir des échecs et des dépenses :

1° Simplicité et force du système mécanique;

2° Installation à portée des endroits détériorés qui facilite les réparations;

3° Économie dans le travail;

4° Point de déperdition des vapeurs acides;

5° Simple production de sulfate de soude sans fuite de vapeurs acides;

6° Simplicité des moyens d'entretenir régulièrement l'acide et le sel.

L'expérience faite depuis plusieurs années sur le fourneau, *jouant, carbonisant et calcinant de Mactear*, qui a si bien répondu à la question de calciner mécaniquement la cendre de soude ou l'alcali, offrait, grâce à une habile adaptation, une base pour la construction d'un fourneau à pain de sel.

Une longue période de temps devait s'écouler, de nombreux dessins et plans devaient être conçus et échouer avant la réalisation des divers détails; il fallait établir sur un fonds raisonnable la persuasion que tous les points avaient été étudiés et prévus ; il fallait bien s'assurer du succès.

Le fourneau breveté en novembre 1875 et représenté dans les épures est le résultat de mes efforts en vue de résoudre le problème d'un fourneau mécanique à pain de sel; il a réussi. L'ensemble se rapproche beaucoup du fourneau carbonisant de Mactear ; c'est une sole circulaire reposant sur des bras formant rayons ; ceux-ci tiennent à des roues de support sur lesquelles roule le fourneau; les roues se meuvent dans une carrière ou sur des rails, et le tout est préservé des écarts par un pivot central ou un support. Le fourneau est recouvert d'un cintre formé par une pièce recourbée, que maintiennent des piliers. La chaudière en fer est lutée, ce qui empêche la sortie des gaz acides.

Le compartiment du fourneau diffère en quelques points du *carbonateur* de Mactear. Au lieu d'une ouverture centrale pour *décharger* le fourneau, il y a une petite panne de fer où vont en premier lieu l'acide et le sel entretenant le fourneau. Le flux de l'acide est constant et se trouve régularisé au moyen d'une coulisse et d'une soupape de construction simple. Le versement du sel est intermittent; il est régularisé par un écrou et est entretenu par une trémie remplie de sel; l'écrou opère au moyen d'une roue d'engrenage, mue par une tige annexe; un levier et un manteau, appropriés à la durée du mouvement, jouent dans cette roue, si bien que la quantité de matière présentée à l'écrou peut être gouvernée avec la plus grande facilité.

Le sel et l'acide étant toujours entretenus dans la chaudière centrale, celle-ci s'emplit et le trop-plein déborde dans la couche. Cette dernière peut être disposée en rangs concentriques ou ne présenter aucune division. Pendant le cours de l'alimentation du mélange, les matières avancent peu à peu jusqu'à ce que le bord extérieur du fourneau soit atteint; le sulfate, complétement formé, tombe par une série de conduits dans un canal annulaire, fermé par un couvercle verrouillé au fourneau et roulant avec ce dernier; le canal est luté de manière à prévenir les fuites de gaz. Le sulfate, au moment où il tombe dans ce canal, est saisi par des racloirs et balayé jusque dans un vaste tiroir ou trémie, puis recueilli dans des chariots ou brouettes.

Les matières sont mêlées et retournées par des moteurs, rognoirs ou racloirs, placés, comme dans le carbonateur de Mactear, entre les deux tuyaux à travers lesquels les vapeurs acides et les produits de la combustion passent dans les condenseurs où ils sont assez bien garantis de la chaleur.

Le lit du fourneau est revêtu de brique réfractaire bouillie au goudron et réduite en

un ciment spécial, qui durcit plus que jamais sous l'action de la chaleur et du sulfate; tout le lit forme une masse compacte, qui résiste merveilleusement aux matières placées dans le fourneau.

Pour chauffer le fourneau, on se sert de coke, de charbon de terre ou de combustible gazeux; il faut prendre garde quand la combustion est complète, la suie pourrait arriver dans les condenseurs; si elle est fâcheuse dans le combustible, elle peut aussi rendre nuls les condenseurs.

Le grand avantage d'un système continu de décomposition de sel tient à la condensation. L'eau n'a pas besoin d'être renouvelée de jour en jour; on en verse tant pour une quantité donnée de sel et pour une énergie donnée de la soude; alors il y a peu d'apparence qu'un renouvellement soit nécessaire tant qu'il n'y a pas de changement dans les quantités en travail.

Il n'y a aucune difficulté à obtenir l'acide chlorhydrique condensé à la force de 28 ou 30° Twaddell, sans bonbonne d'eau et avec une fuite dans la cheminée bien inférieure à celles que signalent les Mémoires sur la soude. Il n'y a alors aucun acide faible produit, ce qui est un grand point obtenu avec un fourneau à système ouvert, et qui place ce dernier au même rang sur ce point que les fourneaux fermés ou à moufle. La quantité nuisible aux plantes est également moindre de plus de moitié que celle qui est imposée avec les fourneaux fermés ou à moufle actuellement en usage.

Le pain de sel, une fois retiré, est presque entièrement exempt d'odeur ou de vapeur acide, et on ne trouve pas trace de gaz autour du fourneau lorsqu'il fonctionne. L'apparence seule du pain de sel a été reconnue presque suffisante pour mettre les ouvriers à même de régler avec beaucoup d'exactitude l'entretien de l'acide sulfurique. Les moyennes recueillies à chaque fois pendant une semaine montrent ces faits. Voir la colonne qui suit.

On a établi ces moyennes en prenant une pelletée dans chaque brouette, quand elle était remplie (177^{kgr}.807), et en mêlant; toutes les deux heures on prélevait un petit échantillon, et on le contrôlait. Ces chiffres sont les moyennes à chaque fois :

FOIS	TONNES FAITES	ACIDE LIBRE	SEL
1	9.63	1.60	0.30
2	8.92	1.25	0.65
3	10.33	1.00	0.30
4	8.22	1.10	0.60
5	9.98	1.50	0.40
6	9.62	1.50	0.50
7	10.50	1.33	0.50
8	8.75	0.90	0.583
9	10.33	1.25	0.40
10	10.15	1.06	0.583
11	10.32	1.20	0.60
12	9.10	0.80	1.40
13	10.15	0.90	0.50
14	8.23	1.75	0.60
	Total : 134.23	Moyenne : 1.15	Moyenne : 0.565

Il n'est nullement difficile de fabriquer, avec du sel blanc ordinaire, du sulfate dans la proportion de 97 pour 100, et les graves difficultés qui jusqu'ici avaient empêché l'emploi du sel de roche dans les fourneaux ordinaires disparaissent avec celui-ci; il agit à merveille sur le sel de roche et en tire un poids plus considérable de sulfate qui ne doit pas contenir, chaque fois, plus de $^1/_2$ pour 100 de sel non décomposé.

La force de travail dépend en grande partie du tirage. Le fourneau actuellement installé à Saint-Rollon (il est adapté à une petite cheminée avec faible chaleur, aussi le tirage est excessivement mauvais), fournit à peu près 135 tonnes par semaine de sept jours, presque 10 tonnes à chaque fournée; cela avec sel ordinaire dans la proportion de 7 pour 100. Avec un meilleur tirage, une tonne par heure sera aisément obtenue du sel ordinaire dans ce fourneau, qui mesure extérieurement 21 pieds de diamètre. En défalquant l'aire du petit bassinet et du rond extérieur, c'est-à-dire $77^{cc}.416392$, il reste pour la chaudière à calciner environ $21^{mc}.4599$, qui, à raison d'une tonne par heure, donnerait à peu près 10 livres par heure pour la quantité calcinée correspondante à un *square foot* ($0^{mc}.0929$).

La qualité du pain de sel est tout à fait à discrétion : on peut l'avoir en poudre, ce qui convient à la fabrication du verre, ou en masse compacte, ce qui convient mieux à la fabrication de l'alcali; sous cette forme, il est moins sujet à être entraîné dans le bassinet ou la cheminée par le tirage.

Le sulfate obtenu est d'une condition tout à fait propre à la fabrication de l'alcali : il est exempt de ces morceaux durs à moitié fondus qu'on rencontre trop souvent dans le pain de sel fabriqué par des fourneaux ordinaires, particulièrement à système de chaudière ouverte. Il est fort difficile de réduire complètement ces morceaux dans le fourneau sphérique ; cela prend beaucoup de temps, et plus d'une fois on a affaire à des noyaux de sulfate irréductible.

En comparant les frais du fonctionnement du nouveau fourneau *Mactear* par rapport à l'ancienne forme, le versement du sel est un point considérable. Faut-il le prendre à fleur de terre et le hausser jusqu'à la trémie du fourneau, ou bien le recueillir plus haut et l'épancher de suite dans la trémie? Dans le premier cas, qui est celui du fourneau fonctionnant à présent, les frais d'ascension seront compris dans la dépense du pouvoir moteur de la machine.

Supposons donc que dans les deux systèmes de fourneau le sel soit étendu au pied de la machine, la force de travail actuellement, dans le cas d'un fourneau ouvert de Tyne de construction moderne, fournit 68 tonnes par semaine de six jours, à raison de trois hommes par fournée; ce qui fait un peu plus de 11 tonnes par semaine et par homme.

Dans le cas du fourneau décomposant *Mactear*, un seul homme par fournée est à même, et facilement, de faire fonctionner tout; ce qui revient à 72 tonnes par semaine et par homme, à raison d'une tonne par heure. Deux ou trois fourneaux pris l'un dans l'autre, un seul homme est nécessaire pour veiller aux engins et au graissage, et en même temps aux condenseurs (ce qui exige peu d'attention). En somme, le travail peut être représenté par un homme et demi pour une fournée, tandis que plus du double du produit ramène la quantité actuelle de travail par tonne à près d'un quart de ce qu'il est avec le vieux système, le sulfate étant dans chacun des cas recueilli et emporté promptement dans des brouettes ou des chariots.

La quantité du combustible jusqu'ici a été d'environ $203^{kgr}.248$ de coke par tonne de pain de sel achevé; avec le tirage perfectionné on s'attend à la voir encore diminuée.

L'économie actuelle en travail, combustible, etc., en tenant largement compte du tort fait aux intérêts et à la végétation, serait représentée par $218^{kgr}.186308$ par tonne de pain de sel fabriqué avec le sel commun, et si l'on se sert de sel de roche, la différence tiendra à la différence elle-même du prix du sel.

Le résultat d'une telle diminution, lorsqu'on calcule le prix de la poudre à blanchiment, est assez frappant. Supposons que $2794^{kgr}.110$ de sel soient nécessaires pour produire l'acide à raison d'une tonne de poudre à blanchiment, soit $3048^{kgr}.120$ de pain de sel, l'économie serait de $763^{kgr}.386308$ par tonne de poudre à blanchiment, le sel ordinaire étant employé; avec le sel de roche, il y aurait la différence de prix à ajouter.

Les effets et les avantages du nouveau fourneau peuvent se résumer ainsi qu'il suit :

1° Diminution considérable dans le prix du pain de sel fabriqué, c'est-à-dire 30 pour 100 d'économie dans les frais de fabrication ;

2° Le travail manuel est de beaucoup réduit ; le quart du nombre des ouvriers employés dans les fourneaux à bras suffit. Les ouvriers n'ont pas à lutter contre les dégagements du gaz acide chlorhydrique avec lesquels ils doivent compter devant les vieux fourneaux; il est plus aisé de les employer ; avec le système ordinaire, ils sont un sujet d'inquiétude et ne sont pas commodes à remplacer ;

3° L'alimentation du sel et de l'acide étant continue, la vapeur acide afflue continuellement dans le condenseur ; la quantité d'eau peut suffire et n'exige pas beaucoup d'attention. L'espace condensant est bien moins grand que dans les vieux fourneaux (environ de moitié moins), et l'acide peut être amené à 30° Twaddell, au besoin, sans l'usage d'une bonbonne ;

4° La qualité du pain de sel est plus uniforme qu'avec les vieux fourneaux, et elle dépend entièrement de la direction ;

5° Le sel de roche est travaillé tout aussi bien que le sel ordinaire dans ce fourneau ; aucune des difficultés que l'on rencontre dans l'emploi du sel de roche avec le fourneau ordinaire ne se retrouve, pas plus que le danger de la rupture des chaudières; le pain de sel est également bien désagrégé ; en outre, comme le sel de roche est exempt de l'avarie que l'on constate dans le sel ordinaire, on recueille en définitive plus de pain de sel :

6° Il faut beaucoup moins de terrain pour dresser ces fourneaux, et partant de toiture; l'ensemble est facilement placé sous l'œil du contre-maître, dont les fonctions s'exécutent plus promptement que quand il y a à surveiller une foule de petites fournées ;

7° Il est vivement à désirer que l'on puisse user d'un tirage mécanique, et effectuer une condensation complète.

Un groupe, par exemple, de six fourneaux, chacun capable de faire 150 tonnes de pain de sel par semaine, entretenus par un réservoir de sel haut placé au moyen de secours simplement mécaniques, comme le cordon ambulant employé dans les magasins de grains, qui verseraient le sel dans les trémies, le pain de sel achevé étant déchargé dans des chariots qui iraient directement charger les fourneaux à cendre de soude, tel est le spectacle qui ravira bientôt, je l'espère, mes regards.

Tout cela fonctionnerait à très-peu de frais ; abstraction faite d'un ou deux engins importants, le travail se ferait avec un contre-maître, un mécanicien et huit ouvriers, au plus par fournée, et, sans compter l'économie réalisée, on obtiendrait l'immense avantage d'un fonctionnement complètement débarrassé des fumées irritantes de l'acide chlorhydrique habituelles dans le style actuel des fourneaux.

Je suis en train de former des plans en vue d'une telle disposition, et j'ai la certitude de voir sous peu mes idées aboutir.

Discussion.

Le président dit que sans doute M. Mactear serait heureux de fournir plus ample explication sur son fourneau à désirer. Dans quelle condition se trouverait le mélange de sel et d'acide en abandonnant la chaudière centrale? Est-il à l'état fluide, et la décomposition a-t-elle commencé ?

M. Mactear répond que le sel et l'acide se présentent alors à l'état simple de mélange mécanique ; la décomposition est nulle ou faible. Comment le mélange est-il poussé de de centre pour sortir de la sole ? Le fourneau tourne constamment, et il y a une série d'agitateurs qui remuent les matières au-dessus. L'alimentation venant du centre, à moins qu'elle ne déborde, le fourneau se trouve trop plein.

M. Alfred Allhusen demande quelle est la forme de l'agitateur qui ne figure pas sur le dessin.

M. Mactear dit qu'il n'a pas essayé de donner tous les détails complets, car l'invention est encore tant soit peu à l'état embryonnaire.

Le docteur Alder Wright a écouté le Mémoire avec un grand intérêt, mais il voudrait poser une ou deux questions relatives à la construction de l'appareil, particulièrement en ce qui concerne les racloirs, partie presque, dit-il, la plus faible du système, en raison de leur fragilité et de leur délicatesse. La perfection manquerait sur ce point, ou bien qu'on fixe le temps qu'ils durent, sans qu'il y ait nécessité d'interrompre le jeu continu à l'effet de les rectifier; c'est là le point pratique qui limite en réalité la continuité du système. Naturellement, si le fonctionnement marchait seulement pendant six jours dans la semaine, il serait important de faire une pause par semaine, et l'on ferait alors les réparations; mais dans un fonctionnement prétendu continu, il est à désirer de savoir combien de temps la sole peut continuellement rouler, sans qu'il s'entremêle une disposition qui altère la pureté du produit par la formation de boulettes; il peut se produire tels autres dérangements analogues à ces fâcheux accidents survenus dans le système de Jones et Walsh. Le docteur voudrait aussi savoir s'il y a possibilité de déperdition des vapeurs acides sous le fourneau.

M. Charles Thomas (Netham Chemical Works) demande si M. Mactear a fait une expérience suffisante pour dire combien coûteraient les réparations par tonne de pain de sel.

M. Mactear donne une réponse négative.

M. R.-C. Clapham félicite M. Mactear de la lecture de son Mémoire très-compétent. Il éprouve quelque difficulté à parler longuement sur le sujet; il y a ici nombre de chimistes industriels mieux qualifiés pour traiter la question. Ils sont bien obligés envers M. Mactear pour les efforts qu'il déploie en vue d'obtenir la décomposition mécanique du sel ordinaire, but auquel, on en conviendra, visait depuis nombre d'années la chimie industrielle. On sait que M. Mactear a réussi à merveille à la fois dans le fourneau roulant et le fourneau carbonatant; dès lors, on est tenu à recevoir ses observations avec un profond respect. Il présente l'historique de la chimie industrielle, il trouve un peu de difficulté en entamant cette matière, car il peut remonter plus haut que M. Mactear; il se rappelle le temps où l'on décomposait le sel dans des fours en plomb, et les nombreux obstacles auxquels on se heurtait. Il pénètre dans des considérations plus pratiques. Selon lui, sans aucun doute la question réellement pendante est de savoir si le fourneau décomposant de Mactear diffère essentiellement du fourneau de Jones et Walsh. Il rappelle que depuis nombre d'années il expérimente le fourneau de Jones. Comme M. Mactear l'a déjà dit, quand cet appareil fonctionne quelque temps, le succès est vraiment satisfaisant, particulièrement dans la condensation de l'acide chlorhydrique.

M. Mactear se récrie : à son sens, le fourneau de Jones et Walsh n'a jamais réussi sous ce rapport.

M. Clapham affirme le contraire; il ne donne pas des évaluations exagérées en disant que de 20 à 25 pour 100 d'acide chlorhydrique pouvaient être condensés en plus que pour le fourneau à bras ordinaire. Il est heureux de constater que M. Mactear peut condenser l'acide chlorhydrique sans faibles condenseurs ou rien de ce genre. Il n'est pas tout à fait sûr d'avoir entendu M. Mactear donner les températures des gaz passant du four dans les condenseurs et du sommet des condenseurs dans l'air. Sans contredit, que M. Mactear ou que M. Jones réussisse en dernier lieu, ce qui fait réellement défaut, c'est un fourneau mécanique pour travailler le sel.

M. Allhusen demande à M. Mactear si l'expérience a prouvé qu'aucune difficulté ne s'élève de l'action de l'acide sur l'ouvrage de brique au point situé entre le fond de brique de la chaudière à calciner et l'autre chaudière.

M. Cléments pense que, d'après ce qu'il a entendu ce soir, ce fourneau semble être le meilleur de tous ceux qui ont été construits jusqu'à présent. Il paraît plus simple que celui de Jones et Walsh; l'action centrifuge obtenue, par laquelle le sulfate de soude est peu à peu expulsé et recueilli est bien supérieur à tout ce qui a été fait auparavant. La manière de recueillir le sulfate de soude constitue un système continu, jusqu'ici non accompli, tandis que, comme il a été dit, l'analyse de la substance fabriquée permet de régler la somme d'acide à un degré d'exactitude encore inconnu. Si l'on pouvait réaliser

les progrès indiqués dans la conclusion, par lesquels le sel serait entretenu de la même façon que l'acide, on approcherait de la perfection. Il espère qu'on y arrivera, et par là les fourneaux seront généralement adoptés. Il voudrait savoir si M. Mactear se sert lui-même de ce fourneau et quelle est la quantité de soude sortie. Actuellement, il y a par an environ 200,000 tonnes fabriquées, et comme ce fourneau rendrait 150 tonnes par semaine de pain de sel, il faudrait 1,000 ou 2,000 de ces fourneaux pour fabriquer toute la quantité produite. Il est toujours difficile d'appliquer une invention, si parfaite qu'elle puisse être, en raison des frais d'installation d'une nouvelle machine, mais si ce fourneau est une conception de génie, il n'y a pas de doute qu'un jour les autres fabricants voudront l'adopter, et le vieux système sera relégué dans l'ombre.

M. Gamble dit qu'il est très-important dans la fabrication du pain de sel d'obtenir un système continu, et sans doute M. Mactear trouve une grande garantie contre les atteintes à la végétation, et une économie dans l'emploi du vitriol. Il demanderait un éclaircissement au sujet de la septième des conditions énumérées pour un fourneau parfait; il y est dit qu'on désirerait la réalisation d'un tirage mécanique et d'une condensation complète, mais on avait déjà dit que l'on pouvait condenser entièrement l'acide chlorhydrique.

M. Mactear dit que cet acide est condensé moins abondamment qu'il ne l'est demandé dans le Mémoire, mais avec un tirage mécanique on pourrait obtenir la condensation complète.

M. C. Tomas demande si M. Mactear n'a pas éprouvé une notable difficulté à panifier le pain de sel, lorsqu'il tombe du fourneau dans les augets et les conduits, car ceci apporterait une grande gêne au traitement de ces substances en manufacture. On a toujours constaté cette difficulté.

M. Mactear, dans une réplique, dit que le docteur Wright a le premier de tous allégué la faiblesse des racloirs. Dans le fourneau de Jones et Walsh, les racloirs et l'arbre étaient la partie motrice de la machine, et ce principe était radicalement mauvais, parce que l'endroit le plus faible du système devait supporter la plus grande résistance, si bien que les arbres auraient dû avoir une force énorme. Dans son fourneau, des racloirs de n'importe quelle forme peuvent être employés, et il fait à ce sujet encore des expériences, mais ceux dont il fait maintenant usage se rapprochent beaucoup des agitateurs ordinaires des fourneaux à carbonate. Ils ont un très-petit diamètre, fixé au bout des arbres, qui retombent et tournent dans le fourneau. Ils présentent une faible résistance, et il n'y a guère à craindre de rupture. Il ne se souvient pas, à propos de son expérience des fourneaux à carbonate, d'aucun exemple de moteur brisé.

Le Président affirme qu'il en connaissait des exemples.

M. Mactear dit qu'il n'en a jamais entendu parler; cependant il est naturel que les agitateurs s'usent à la longue. Dans le fourneau actuel les agitateurs qui avoisinent la poêle, qui travaille dans des acides très-énergiques, s'usent rapidement, et c'est rarement vers le milieu; quant à ceux qui remuent l'extrémité dans le sulfate achevé, ils s'usent très-peu. La quantité de travail qu'ils donnent est notable. Pour une détérioration au bout des racloirs d'environ 1 pouce $^{1}/_{2}$, ils fournissent près de 1,000 tonnes. Le fourneau n'a fonctionné que pendant sept semaines. Il y a eu interruption à différentes reprises pour quelques légères réparations; c'est seulement depuis cette année qu'il fonctionne régulièrement. Il ne pense qu'il y ait lieu d'interrompre de longtemps pour réparation sérieuse, et un agitateur peut être placé en un quart d'heure. On n'a besoin d'interrompre que quand on enlève les racloirs; on peut continuer sans cela, puis aussitôt que le racloir est prêt, hissé, on interrompt de nouveau, le racloir est posé, et au bout de dix ou quinze minutes les opérations ont repris.

M. Gamble demande comment sont faits les racloirs pour pousser la matiére au bord extérieur du fourneau.

M. Mactear dit que beaucoup de personnes paraissent trouver difficile de comprendre cela; la raison en est que, comme il y a affluence continue de sel et d'acide, et une surabondance permanente, si le fourneau ne dégorge pas la matière, il y a un trop-plein et il éclate. Mais, grâce en partie à la force centrifuge, il n'y a pas de trop-plein. La décharge

du fourneau est absolument une surabondance. C'est d'après ce principe que M. Mactear a travaillé; il s'est fondé sur cette idée que, s'il alimente par le milieu, il doit y avoir trop-plein et excès parfois. On trouve qu'il y a méprise à tenter de forcer la poussée; on voit là un danger de voir la matière non fabriquée sortir. Le docteur Wright a parlé aussi de travaux allant régulièrement pendant sept jours; il ne connaît pas les habitudes de Lancashire, d'Écosse, de la Tyne, où le fonctionnement ne roule pas sept jours sans interruption.

Quant à la corrosion de l'ouvrage en fer, il n'y en a absolument pas. La totalité du fer est peinte et goudronnée; le lute est rempli d'huile ou de goudron, et il n'y a pas fuite de gaz du tout. La seule fuite de gaz à signaler provient du sulfate tiré de la trémie, et, quand il est vraiment achevé, la quantité de gaz dégagé est infinitésimale; en réalité, avec le sulfate obtenu cette semaine, il n'y a pas eu dégagement de gaz. Pendant cette semaine, on a eu d'une façon constante la quantité de sel non décomposé à raison de 1 pour 100, et sur 85 tonnes la proportion était de 0,223. Les frais de réparation sont naturellement une question difficile; il ne peut se prononcer sans une expérience plus prolongée, mais il pense avoir défalqué cela assez bien en prenant le double des frais concernant le fourneau à carbonate. La seule différence est qu'il y a en plus la chaudière centrale en fer, qui ne se fend pas du tout, car une croûte dure de sultate d'un $^1/_2$ pouce se forme et la garantit à merveille contre l'acide. Toutes les autres dispositions sont les mêmes que dans le *carbonateur*, excepté le lutage. Le frottement et l'arrachement sur les agitateurs sont naturellement plus sensibles que dans le carbonateur, mais en admettant que les réparations soient doubles il établit une augmentation assez juste; on doit se rappeler que les fourneaux à carbonate donnent au possible de 100 à 130 tonnes, tandis que ce fourneau donnerait aisément 150 tonnes; si l'on double la proportion par tonne, il est naturel que l'on double les frais. Le lutage est de fer et rempli de goudron ou d'huile de goudron. M. Clapham a parlé de fourneau de Jones et Walsh, et a dit que leur système ressemblait à celui-ci. Selon Mactear, c'est tout à fait une autre inspiration. Le fourneau primitif de Jones et Walsh a été le seul dessiné, quand ils ont été brevetés en 1875.

En 1876 il était lui-même breveté pour le fourneau à carbonate, dont le fourneau actuel serait une sorte de copie, sauf qu'il n'est point déchargé par le centre. En novembre 1879, il s'est fait breveter pour ce nouveau fourneau, et en mars 1880, Jones et Walsh étaient brevetés pour leur nouveau fourneau qui ressemble à celui-ci. Ce qu'il y a de notable dans le fourneau de Jones et Walsh, c'est qu'ils mettent toute la charge de sel et d'acide en même temps, ce qui, à son sens, est radicalement mauvais en principe, et la condensation de l'acide chlorhydrique s'en trouve compromise. L'originalité de son fourneau à lui, c'est d'être un système ouvert mécanique, à jeu continu, formant un courant lent et continu d'acide chlorhydrique qui est très-facilement condensé. Répondant à M. Allhusen, il soutient qu'il n'y a pas de défaut relativement à la ligne de séparation de la poêle et du travail en brique. Au bout de peu de temps, il se forme une croûte de sulfate sur l'ensemble de la construction en brique; le bord de la poêle sous la chaudière se recouvre d'un enduit protecteur formé de sulfate de soude, éminemment propre à prévenir la corrosion du fer et de l'ouvrage en brique.

Comme l'a dit M. Cléments, la force centrifuge aide à la sortie du sulfate. Il a parlé aussi du succès définitif et de l'entretien continuel du sel se faisant comme celui de l'acide, mais ce n'est pas absolument nécessaire. On a ce résultat en pratique, au moyen d'une roue d'engrenage munie de dents assez serrées et une pièce jouant avec ces dernières, d'un niveau réglant la série des dents devant être saisies par la pièce qui fait tourner à chaque fois une distance donnée; de la sorte, un niveau déterminé est assigné à la vis qui entretient le sel; on a une série de fournitures considérables de sel, ce qui pratiquement constitue une alimentation continue. Vu la décomposition de tout le sel dans le pays, il y a à craindre qu'un industriel breveté brûlant de voir s'installer partout son fourneau ne se fasse illusion. Sa ferme adoptant ses fourneaux au succès desquels on croit, il est tout à fait assuré de voir les autres en faire autant. Le nombre des fourneaux qui s'élèveront est une question qui regarde l'avenir.

L'économie attachée à l'emploi de l'huile de vitriol peut être évaluée d'une manière exacte ; vous avez à tenir compte de l'avarie du sel et de la quantité de décomposition ; pour le moment, ce qu'il peut dire, c'est que l'économie est de 3 pour 100 d'acide sulfurique sur la quantité employée dans les fourneaux fermés. Quant aux tirages mécaniques, on a posé la question de savoir s'ils étaient applicables. Il le pense, mais la quantité serait réduite, et, comme la condensation serait très-satisfaisante, il ne pense pas que ce serait là un motif de crainte qui empêchât l'emploi du tirage mécanique. Les croûtons du sulfate n'ont pas été un sujet d'inquiétude. Parfois le fourneau s'est trouvé dans une condition propre à former des croûtons, mais ils s'effeuillaient et se réduisaient presque en poudre quand ils arrivaient à la région très-chaude du fourneau vers le rebord extérieur. L'échantillon de la moyenne d'une semaine n'a donné aucun croûton alarmant. Dans un autre échantillon, il y a eu un petit nombre de croûtons, mais ils s'écrasaient facilement.

Le président déclare que tous doivent se sentir très-reconnaissants envers M. Mactear, auteur d'un précieux Mémoire, et la présence de tant de personnages venus de différents points du pays, intéressés à la fabrication de la soude attestait l'intérêt qu'avait excité son Mémoire. C'était un nouvel indice de la période révolutionnaire que traverse l'industrie de la soude. Il y a quelques années, on entrevoyait que M. Jones avait résolu le problème dans cette matière difficile des fourneaux décomposants, et on souhaitait ardemment de voir le fourneau de Jones adopté partout dans peu d'années. M. Mactear a fait voir comment ces espérances ont été déçues et qu'il y avait encore place à l'exécution d'un plan mécanique, à l'application de connaissances chimiques pour la solution d'un vrai fourneau décomposant.

On doit rendre hommage à M. Mactear pour son courage, pour n'avoir pas craint de faire des expériences coûteuses en vue de la perfection. Sans aucun doute, le système continu était le but à poursuivre, il possède tous les avantages réclamés par M. Mactear pour la régularité de la production, il y a économie de matériaux, à coup sûr facilité de condensation, parce que l'émission régulière de l'acide muriatique à condenser est la condition essentielle pour une complète condensation. Selon lui, il est vraisemblable que le procédé est acquis par une économie d'acide. Ce Mémoire éclaire la question si intéressante qui a surgi de tous les points de l'industrie, je veux dire la limite de l'application économique des machines. On a dit qu'on n'arriverait jamais à créer une machine pour prendre les pierres d'un champ et les placer dans un coin, mais c'est un cas extrême. Le réel problème que M. Mactear tente de résoudre consiste à savoir si c'est une opération à laquelle la mécanique peut se prêter.

Tous désirent remplacer le travail grossier par le mécanisme, mais il n'y a pas toujours lieu de se réjouir, car il y a des réparations à faire et il faut toujours perfectionner la machine. Il ne va pas signaler les difficultés que M. Mactear peut rencontrer dans la mise en œuvre de son idée ; celui-ci en a pleinement conscience, et il ne veut pas l'inquiéter par de nouveaux scrupules. Comme il l'a déjà dit, l'expérience est de la plus grande valeur, du plus vif intérêt ; il sait qu'il y a aussi une expérience tentée dans une autre voie, car M. Allhusen essaye un fourneau sur large échelle, d'après le nouveau principe de Jones, et on en attend les résultats avec un vif intérêt. Peut-être M. Allhusen nous gratifiera-t-il à ce sujet d'un mémoire. Le système de M. Mactear aurait des fournées assez petites, en raison de sa continuité ; mais M. Allhusen étudie le même problème, de manière à avoir des fournées sans précédent. On verra dès lors quel est le plan le plus heureux. Les fabricants les plus précautionneux et les plus timides travaillent d'après la vieille méthode, mais savent ouvrir les yeux à la lumière qui se lève à l'horizon.

Il a été heureux de voir M. Mactear, dans son historique intéressant, rendre hommage à M. Gamble, le grand-père de M. Gamble ici présent, car c'est une invention considérable, l'application de poêles épaisses en fonte pour décomposer le sel. C'est là une œuvre personnelle, un héritage ; puissent faire mieux MM. Allhusen et Mactear. M. Mactear a parlé du travail difficile du fourneau décomposant à bras ; il trouve que les ouvriers y mettaient trop du leur ; ils maniaient une plus petite quantité de matériaux par jour qu'au

cune classe d'ouvriers travaillant aux fourneaux, en alléguant le dégagement des gaz. Sans doute, si M. Mactear réussit à faire un fourneau à gaz fermé, ce sera une qualité de plus dans son plan. Il est tout à fait d'accord avec M. Mactear sur les conditions du succès, mais le degré auquel elles sont remplies doit être déterminé par l'expérience. Si le sel de roche pouvait être employé, il y aurait un grand avantage. Il présume que c'est le contact prolongé de l'acide qui fait la décomposition du sel de roche ; ce qui n'est pas possible dans le vieux système. Il n'y a aucun doute sur l'économie du travail. C'est à contre-cœur que l'on voit agir un homme à l'instar d'une machine, exécuter une grossière besogne, tous veulent voir les ouvriers employés à meilleur usage. C'est la machine qui doit obéir. Mais il y a la question à laquelle il a été fait auparavant allusion : jusqu'à quel point peut-on remplacer la force brutale par la machine économique suivie de meilleurs résultats. Il conclut en proposant un vote de remerciements à l'adresse de M. Mactear.

(Les remerciements sont votés.)

M. Mactear, en répondant, dit qu'il y a un point qu'il a omis de signaler ; il s'agit du pouvoir condenseur. Il ne peut donner le nombre exact de pieds cubiques, mais on fait deux fois et demi dans les condenseurs l'ouvrage que l'on faissit dans les mêmes condenseurs adaptés à l'ancien fourneau à moufle. Après tout, le point capital, ce sont les réparations ; l'expérience seule le réglera. J'ai présenté les frais de réparation comme doubles de celles du fourneau à carbonate. Malgré cela, bien que j'aie grevé la dépense de 20 pour 100 sur le capital en raison des dommages-intérêts, il y a un bénéfice de deux sacks six drachmes par tonne. Maintenant, même en ajoutant un sack pour réparations exceptionnelles, le fourneau serait encore le plus économique. Le président a dit : *s'il y a un fourneau à gaz fermé*, mais, dans ce qui a été déjà fait, il n'en est point question. L'orateur passe rapidement sur le travail du sel de roche ; il a fait voir un échantillon de sel de roche dont il a tiré 100 tonnes avec un résultat merveilleux. Le déchargement du pain de sel directement dans les chariots pour le fourneau roulant est naturellement chose bien simple ; en déposant les nouveaux produits, il est relativement facile de verser le sulfate directement de ce fourneau dans la trémie du fourneau à cendre noire, après l'avoir pesé en chemin. Ce sulfate se présente sous une forme très-divisée, aussi nulle difficulté de le traiter.

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

Sur le picène,

Par MM. Græbe et Walter (1).

Ce carbure a été extrait par M. O. Burg du goudron provenant de la distillation de la tourbe. MM. Græbe et Walter l'ont également isolé des produits de la distillation des résidus de la rectification des pétroles. Le carbure fut extrait de la matière première par distillation, épuisement par l'alcool et le sulfure de carbone et cristallisation de carbures à point d'ébullition élevé. La composition $C^{22}H^{14}$, trouvée par ces chimistes, concorde avec les résultats obtenus par M. Burg.

Le point de fusion est situé à 294-296 degrés, le point d'ébullition à 518-520 degrés. C'est donc le carbure possédant les points d'ébullition et de fusion les plus élevés des corps qu'on connaisse.

D'après le point d'ébullition et les propriétés de son quinone, le picène appartient probablement à la série du phénanthrène et du chrysène.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 175.

Éthérification des phénols.

Par MM. MERZ et WETTH (1)

En chauffant du phénol avec du chlorure de zinc à 350 degrés, il se forme l'éther du diphényle $(C^6H^4)^2O$. Avec le chlorure d'aluminium on obtient encore, à côté de ce corps, de la benzine et de l'oxyde de méthylènediphényle $CH^2(C^6H^4)^2O$.

Les naphtols donnent beaucoup plus facilement des éthers que les phénols. En chauffant de l'α naphtol avec du chlorure de zinc à 180-200 degrés, ou en faisant traverser de l'α naphtol par de l'acide chlorhydrique gazeux à l'ébullition, on obtient, à côté de l'éther α dinaphtylique $(C^{10}H^7)^2O$, point de fusion 109-110 degrés, de l'oxyde d'α dinaphtylénique $(C^{10}H^6)^2O$, point de fusion 180-181 degrés. Le β naphtol, par un traitement analogue, ne donne que de l'éther β dinaphtylique; point de fusion 105 degrés.

Synthèse de l'acide tropique au moyen de l'acétophénone.

Par M. A. SPIEGEL (2).

Cette synthèse a été réalisée au moyen de la cyanhydrine de l'acétophénone:

$$C^6H^5C \begin{cases} CAz \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$$

ce dernier se prépare en ajoutant 1 molécule d'acide chlorhydrique fumant à 1 molécule de cyanure de potassium, humecté d'eau et au-dessus duquel se trouve 1 molécule d'acétophénone. Il se forme une huile brune qui fut saponifiée en la mélangeant avec le double de son volume d'acide chlorhydrique saturé à 0 degré et en chauffant, durant trois à quatre heures, à 130 degrés. La cyanhydrine se transforme en acide chlorhydratropique:

$$C^6H^5CCl \begin{cases} COOH \\ CH^3 \end{cases}$$

fusible à 88-89 degrés, et qui est identique avec l'acide obtenu par M. Ladenburg en traitant l'acide tropique avec du perchlorure de phosphore. Chauffée durant plusieurs heures à 120-130 degrés avec une solution de carbonate de soude diluée, l'acide chlorhydratropique se transforme en acide tropique:

$$C^6H^5C \begin{cases} COOH \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$$

telle est la formule de constitution adoptée par M. Spiegel et qui ne concorde pas avec celle donnée par M. Ladenburg.

L'aldéhyde benzoïque, traitée d'une façon analogue à l'acétophénone, donne le nitrile de l'acide phénylglycolique:

$$C^6H^5 \begin{cases} CAz \\ COH \\ H \end{cases}$$

se transformant facilement en acide phénylglycolique, en acide phénylchloracétique et en acide phénylacétique.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 178.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 235.

Sur l'action physiologique de la quinoline.

Par M. DONATH (1).

Les recherches récentes ont démontré les nombreux rapports que possède la quinoline avec les alcaloïdes du quinquina ; il était intéressant d'étudier si la quinoline exerçait sur l'organisme une action physiologique analogue à celle de ces alcaloïdes. Ces travaux ont démontré que la quinoline était non-seulement antipyrétique, mais encore antiseptique. On fit usage du chlorhydrate qui est très-soluble ; en injections hypodermiques faites à des lapins à la dose de 0.24, la température du corps fut diminuée durant deux heures et demie de 1°.6, avec diminution de la respiration. En solution de 0.2 pour 100, la quinoline empêche l'urine et la gélatine de se décomposer ; elle empêche également la fermentation lactique du sucre, tandis qu'elle n'a aucune influence sur la fermentation alcoolique du glucose en solution de 2 pour 100.

Sur les amidines correspondants aux acides bibasiques.

Par MM. O. WALLACH et KAMENSKI (2).

Aux amides monobasiques correspond l'amidine de la formule générale :

$$RC\begin{matrix} /\!\!/ AzH \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$$

mais différentes sortes d'amidines se laissent déduire des acides bibasiques

Ainsi, par exemple, de l'acide succinique se déduisent :

$$C^2H^4\begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} \\ \diagdown C \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix} \end{matrix}$$

Succinamide.

$$C^2H^4\begin{matrix} \diagup C=O \\ \diagdown C=O \end{matrix}\!\!>AzH$$

Succinimide.

$$C^2H^4\begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} \\ \diagdown C \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown AzH \end{matrix} \end{matrix}$$

Succinamidaminine.

$$C^2H^4\begin{matrix} \diagup C=O \\ \diagdown C=AzH \end{matrix}\!\!>AzH$$

Succinimidimidine.

$$C^6H^4\begin{matrix} \diagup C \begin{matrix} /\!\!/ AzH \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} \\ \diagdown C \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown AzH \end{matrix} \end{matrix}$$

Succinamidine.

$$C^2H^4\begin{matrix} \diagup C=AzH \\ \diagdown C=AzH \end{matrix}\!\!>AzH$$

Succinimidine.

La cyanile :

$$\begin{matrix} C \begin{matrix} \diagup AzH\,C^6H^5 \\ \diagdown\!\!\diagdown AzH \end{matrix} \\ | \\ C \begin{matrix} /\!\!/ AzH \\ \diagdown AzH\,C^6H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 178.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 162.

appartient à la classe des véritables amidines des acides bibasiques. On ne connaît pas de représentant de la classe des imidines, tandis qu'à la classe des amid-amidines se rapporte le corps :

$$\begin{array}{l} C \begin{cases} \diagup AzHC^6H^5 \\ \diagdown\!\diagdown AzC^6H^5 \end{cases} \\ | \\ C \begin{cases} /\!/ O \\ \diagdown AzHC^6H^5 \end{cases} \end{array}$$

préparé par M. Klinger (1); enfin, ainsi que l'ont trouvé les auteurs de ce Mémoire, en faisant agir le perchlorure de phosphore sur le camphorate d'éthylamine, il se forme le composé :

$$\begin{array}{ccc} & C = AzC^2H^5 & \\ \diagup & & \diagdown \\ C^8H^{14} & & AzC^2H^5 \\ \diagdown & & \diagup \\ & CO & \end{array}$$

c'est le camphre éthylimidine. Cette base bout entre 284-286 degrés; le chlorhydrate est cristallisé, déliquescent; l'iodhydrate forme des aiguilles difficilement solubles dans l'eau. La base, chauffée avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 200 degrés, se décompose en chlorhydrate d'éthylamine et en camphorate d'éthylimide :

$$C^8H^{14} \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} \!\!> Az - C^2H^5$$

cristaux blancs fusibles à 49-50 degrés.

D'autres acides bibasiques furent encore traités par le perchlorure de phosphore, et on prépara d'une façon analogue les corps suivants :

Diéthymalonamide $CH^2(COAzHC^2H^5)^2$, tables transparentes à six faces. Point de fusion, 149 degrés.

Diméthylsuccinamide $C^2H^4(COAzHCH^3)^2$, lamelles fusibles à 175 degrés.

Diéthylfurfuramide $C^2H^2(COAzHC^2H^5)^2$, lamelles sublimables. Point de fusion, 182-183 degrés.

Pimélate d'éthylamine $C^5H^{10}(COOHAzH^2C^2H^5)^2$, masse sirupeuse.

Malate d'éthylamine, masse hygroscopique sirupeuse.

Phtalate de méthylamine et de *propylamine*, corps cristallin déliquescent.

Éthylphtalimide $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!> AzC^2H^5$, aiguilles. Point de fusion, 76°.5 ; point d'ébullition, 276-278 degrés.

Allylphtalimide $C^6H^4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!> AzC^3H^5$, tables fusibles à 70-71 degrés.

Décomposition des glucosides par l'action de la chaleur.

Par M. Hugo Schiff (2).

Plusieurs auteurs ont déjà constaté que l'esculine, séchée à 110 degrés, renfermait au moins encore 1 molécule $^1/_2$ d'eau : ce glucoside, chauffé à une température élevée, 210 degrés (son point de fusion fut trouvé être 204-205 degrés), se scinde en glucosane et en esculétine, d'après l'équation :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXIV, p. 280.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 302.

$$C^{15}H^{16}O^{9} = C^{9}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{10}O^{5}$$

La phlorizine, fusible à 110 degrés, se transforme à 170-171 degrés en glucosane et en phlorétine :

$$C^{21}H^{24}O^{10} = C^{15}H^{14}O^{5} + C^{6}H^{10}O^{5}.$$

L'arbutine fond à 166-167 degrés, se colore à 190-200 degrés en jaune, mais ne se décompose pas.

La salicine fond à 201 degrés; chauffée durant plusieurs heures à 230-240 degrés, il se dégage de l'eau, et le résidu se compose, en majeure partie, de salirétine et de glucosane.

L'hélicine fond à 174 degrés, mais ne donne à 185-190 degrés que de l'aldéhyde salicylique; la majeure partie se transforme, ainsi que l'avait déjà remarqué M. Piria, en une masse gommeuse jaune qui, au-dessus de 248 degrés, se décompose en se colorant en noir.

Sur l'acide benzidinedisulfonique.

Par M. Peter Griess (1).

Ce corps $C^{12}H^{6}(AzH^{2})^{2}(SO^{3}H^{2})^{2}$ s'obtient en chauffant la benzidine (de l'azobenzol) avec le double de son poids d'acide sulfurique fumant au bain d'huile à 170 degrés. Il cristallise en petites lamelles blanches très-peu solubles dans l'eau bouillante et presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est colorée, comme celle de la benzidine, en beau vert par l'eau de brome, mais la coloration disparaît en chauffant.

Le sel de baryum cristallise sous forme de lamelles avec 5 molécules d'eau de cristallisation ou en aiguilles courtes avec 2 molécules d'eau.

L'acide azoteux transforme l'acide benzidine disulfonique, suspendu dans l'eau, en acide tétrazodiphényledisulfonique $C^{12}H^{4}Az^{4}(SO^{3}H)^{2}$, prismes jaunâtres, presque insolubles dans l'eau ; ce dérivé azoïque se combine avec les acides sulfoniques des naphtols et donne des matières colorantes violettes et bruns rougeâtres.

Sur l'acide crésyltrisulfonique.

Par M. H. Claesson (2).

1 molécule d'α crésyldisulfonate de potassium anhydre est mélangé de 3 molécules de chlorure de sulfuryle. L'acide crésylsulfonique est transformé en chlorure, on maintient la température à 240 degrés jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau. On prépare le sel de baryum, ensuite celui de potassium, et ce dernier, desséché, est traité par 3 molécules de perchlorure de phosphore. A 120 degrés, il y a réaction énergique et la majeure partie de l'oxychlorure de phosphore distille.

Le résidu est traité d'abord par de l'eau, ensuite par de l'éther. Le sulfochlorure, chauffé avec de l'eau à 130-140 degrés, donne l'acide crésyltrisulfonique $C^{7}H^{5}(SO^{3}H)^{3} + 6H^{2}O$, très-soluble dans l'eau, d'où il cristallise en longues aiguilles fines ; chauffé à 100 degrés, il perd 3 molécules d'eau.

Le sel de potassium $C^{7}H^{5}(SO^{3}K)^{3} + 3\,^{1}/_{2}\,H^{2}O$ est facilement soluble dans l'eau.

Le *chlorure* cristallise du chloroforme en tables ; il fond à 153 degrés.

L'*amide* $C^{7}H^{5}(SO^{3}AzH^{2})^{3}$, obtenu en traitant le chlorure par de l'ammoniaque, est presque insoluble dans l'eau.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 300.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 307

Action des agents hydratants sur les acides glycérique et tartrique.

Par M. Erlenmayer (1).

En chauffant de l'acide glycérique avec du sulfate acide de potasse, l'acide glycérique se transforme en acide α hydroxyacrylique :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ CHOH \\ CHOH \end{array} - H^2O = \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ COH \\ | \\ COOH \end{array}$$

et ce dernier se transforme en acide pyrotartrique $CH^3.CO - COOH$.

L'acide tartrique déshydraté se change en acide hydroxyfumarique ; celui-ci par perte d'oxyde de carbone se transforme en acide α hydroxyacrylique, et enfin en acide pyrotartrique ; on obtient ainsi un rendement de 50 à 60 pour 100 de l'acide tartrique.

Sur la cuminoïne et l'anisoïne.

Par Ch. Roesler (2).

En chauffant de l'aldéhyde benzoïque en solution aqueuse avec du cyanure de potassium, M. Ém. Fischer avait obtenu de la benzoïne ; cette réaction est commune aux aldéhydes ; elle a été étendue au cuminol et à l'aldéhyde anisique. Les corps qui en dérivent ont été appelés par l'auteur : cuminoïne et anisoïne.

Sous le nom de *cuminoïne*, M. Raab (3) a décrit un corps fusible à 138 degrés, obtenu par oxydation de l'hydrocuminoïne, mais il n'avait pu le préparer avec le cyanure de potassium, et les propriétés étaient toutes différentes de celles du corps de M. Rœsler.

Ce dernier prépare la cuminoïne en chauffant durant une heure et demie, au réfrigérant ascendant, 10 grammes de cuminol, 10 grammes d'eau, 20 grammes d'alcool et 2 grammes de cyanure de potassium ; la solution, par le refroidissement, laisse déposer des aiguilles.

La cuminoïne fond à 98 degrés, est difficilement soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine. Traitée en solution alcoolique par de l'amalgame de sodium, il se dépose, par refroidissement, des cristaux très-difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 186 degrés. D'autres cristaux se déposent par évaporation des eaux-mères ; ils fondent à 135 degrés ; ce corps est identique avec l'hydrocuminoïne de M. Raab.

Desoxycuminoïne. — Par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur le cuminol, on obtient un corps analogue à la désoxybenzoïne. On dissout la cuminoïne dans de l'alcool, on fait agir de l'acide chlorhydrique alcoolique et de l'étain jusqu'à ce qu'un essai ne donne plus avec la potasse la coloration rouge violette caractéristique pour la cuminoïne. On dilue avec de l'eau, extrait avec de l'éther et cristallise d'alcool dilué.

La désoxycuminoïne $C^3H^7C^6H^4CH^2COC^6H^4C^3H^7$ cristallise en fines lamelles, fusibles à 58 degrés, très-difficilement solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Cuminile. Par oxydation, la cuminoïne se transforme en cuminile :

$$C^3H^7C^6H^4COCOC^6H^4C^3H^7$$

analogue au benzile. On dirige, durant six à huit minutes, un rapide courant de chlore dans 2 grammes de cuminoïne fondue au bain-marie ; il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on fait bouillir le produit avec de l'eau et on le cristallise du pétrole. Le cuminile

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 320.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 323.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 55.

cristallise en prismes jaune soufre, fusibles à 84 degrés; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine.

Acide cuminilique. — Le cuminile, traité par des alcalis, est transformé en un acide monobasique :

$$\begin{matrix} C^3H^7 - C^6H^4 \\ C^3H^7 - C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

10 grammes de potasse caustique sont dissous dans 5 grammes d'eau, on évapore et on ajoute 1 gramme de cuminile. Le sel de potassium de l'acide cuminilique est repris par de l'eau et précipité par un acide.

Il fond à 119-120 degrés, est très-difficilement soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine.

L'*anisoïne* a été préparée par M. Rossel (1). Les proportions suivantes doivent donner les meilleurs rendements : 10 grammes d'aldéhyde anisique, 12 grammes d'alcool, 8 grammes d'eau et 2 grammes de cyanure de potassium sont chauffés au réfrigérant ascendant ; après deux heures, on ajoute encore 2 grammes de cyanure de potassium, et on continue de chauffer durant une à deux heures. Le produit de la réaction est cristallisé de l'alcool dilué ; il fond à 113 degrés.

L'*anisile* se forme en dissolvant 1 partie d'anisoïne dans 5 parties d'alcool à 70 pour 100, et on ajoute une solution alcaline de sulfate de cuivre, très-concentrée, jusqu'à ce que la solution devienne bleue ; on filtre et on précipite l'anisile par l'eau.

Cristallisée de l'alcool, elle se présente sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 133 degrés ; elle a pour formule :

$$CH^3OC^6H^4CO - CO - C^6H^4OCH^3$$

Elle est facilement soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'eau et distille sans décomposition.

L'anisile est transformée par les alcalis en acide anisilique ; il se forme encore de l'acide anisique. L'acide *anisilique* cristallise de l'alcool dilué sous forme d'aiguilles fines, blanches, fusibles à 164 degrés ; difficilement soluble dans l'eau, il l'est facilement dans l'alcool et se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge violette. Il est transformé par les agents oxydants en acide carbonique, eau et diméthyldioxybenzophénone :

$$\begin{matrix} CH^3OC^6H^4 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} = O = CO < \begin{matrix} C^6H^4OCH^3 \\ C^6H^4OCH^3 \end{matrix} + CO^2 + H^2O$$

On dissout l'acide anisilique dans de l'acide acétique glacial ; on ajoute une solution concentrée de bichromate de potasse, et on chauffe à l'ébullition.

Par addition d'eau, le *diméthyldioxybenzophénone* se sépare sous forme d'aiguilles fines fusibles à 144 degrés. Insoluble dans l'eau, il l'est facilement dans l'alcool chaud, la benzine et le chloroforme. Il est transformé par le brome en dibromure.

Sur le dinitrooxyanthraquinone.

Par M. Simon (2).

Le monooxyanthraquinone fut préparé en chauffant durant cinq ou six heures à 160-165 degrés de l'anthraquininemonosulfite de sodium avec cinq fois son poids de soude à 20 pour 100. Le produit de la fusion est dilué avec de l'eau et fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique ; pour séparer l'alizarine on chauffe le précipité à deux reprises, avec de l'eau de baryte. Enfin, on décompose par un acide, le monooxyanthraquinone se sépare,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 33.
(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 464.

sous forme d'un précipité jaune-citron gélatineux; cristallisé de l'alcool bouillant, on obtient des lamelles brillantes, jaune d'or, fusibles à 302 degrés.

Le dérivé dinitré $C^{14}H^{5}(AzO^{2})^{2}(OH)O^{2}$ s'obtient en ajoutant le monooxyanthraquinone par portions de 10 grammes à 15 fois son poids d'acide azotique fumant d'une densité de 1.52. On chauffe à 60-70 degrés, le dérivé nitré qui se sépare est cristallisé de l'acide acétique. Il fond à 268-270 degrés, il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement à chaud, difficilement dans l'alcool, l'éther et la benzine : il colore la laine et la soie en orange.

Le sel de potassium s'obtient en faisant bouillir l'acide avec de l'acétate de potasse, il cristallise en lamelles rouges.

On réduit le dérivé dinitré au moyen d'une solution de sulfhydrate de sodium. La solution bleue qu'on obtient est précipitée par du sel. On redissout dans l'alcool, acidule, sépare par filtration le soufre, et, par évaporation de l'alcool, il reste des lamelles rouges brunâtres.

Sur l'acide orthohydrazincinnamique.

Par M. Em. Fischer (1).

L'acide orthoamidocinnamique fut préparé d'après les indications de MM. Tiemann et Oppermann : 7 grammes de cet acide furent dissous dans 50 parties d'eau et 5 parties d'acide chlorhydrique concentré; après que la solution fut refroidie, on ajouta un excès d'azotite de soude. Par addition d'acide azotique, il se précipite l'azotate $C^{9}H^{7}O^{2}Az^{2}, AzO^{3}$ qu'on peut recristalliser de l'eau tiède. L'acide orthodiazocinnamique, chauffé avec de l'eau, se décompose en acide orthocoumarique. L'acide diazocinnamique est dissout dans une solution froide de sulfite neutre de soude, on acidule avec de l'acide acétique et on chauffe avec de la poudre de zinc. L'hydrazinsulfonate de zinc est insoluble dans une solution de chlorure de sodium.

En faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique le sulfonate dissous dans de l'eau chaude, jusqu'à ce que la coloration jaune ait disparu, le sulfonate se décompose en anhydride hydrazincinnamique; par addition d'un alcali, il se sépare des gouttes huileuses qui se prennent après quelque temps en fines aiguilles. Ce composé fond à 127 degrés, $C^{9}H^{8}Az^{2}O$, il est volatil, facilement soluble dans l'eau chaude, il cristallise par refroidissement en aiguilles fines, blanches, insolubles dans les alcalis.

Sur l'acide azélaïque.

Par MM. Gautter et Hell (2).

Cet acide, produit d'oxydation des corps gras et homologue supérieur de l'acide subérique, a été préparé en traitant l'huile de ricin par l'acide azotique et purifié en traitant le produit de la réaction pulvérisé et fondu par de l'éther froid, et en précipitant les acides facilement solubles dans l'éther à diverses reprises à l'état de sels de chaux. Cet acide forme des lamelles, fusibles à 106 degrés, il est plus difficilement soluble dans l'eau que l'acide subérique, mais plus soluble que ce dernier dans l'alcool et l'éther. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau, il distille presque sans décomposition, il n'est attaqué que très-difficilement par l'acide azotique. Ces chimistes ont décrit les propriétés et la composition d'un très-grand nombre de sels de cet acide.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 478.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 560.

Sur les acides amidosulfoniques aromatiques.

Par MM. Neville et Winther.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1940.)

Le procédé le plus simple pour préparer ces dérivés consiste à chauffer l'amide avec de l'acide sulfurique à 66° Baumé.

Ainsi, en chauffant du sulfate d'orthotoluidine neutre à 180-230 degrés, la transformation est presque quantitative d'après l'équation :

$$(C^7H^7AzH^2)^2H^2SO^4 = C^7H^6AzH^2SO^3H + C^7H^7AzH^2 + H^2O$$

L'orthotoluidine qui se forme dans cette réaction doit être éloignée immédiatement par la distillation, car, sans cette précaution, il se produirait une matière colorante rouge. En chauffant à 200-230 degrés molécules égales d'orthotoluidine et d'acide sulfurique, on n'obtient presque pas de matière colorante et la transformation se fait d'après l'équation :

$$C^7H^7AzH^2 + SO^4H^2 = C^7H^6AzH^2SO^3H + H^2O$$

L'opération est terminée lorsque la masse, liquide au début, devient tout à fait solide on n'a qu'à recristalliser de l'eau.

Les bases secondaires et tertiaires forment des acides sulfoniques d'une façon identique. Cependant, la transformation de la méthyl et de la diméthylaniline a lieu plus lentement et à une température plus basse (160-190 degrés).

Le sulfate acide d'aniline donne de l'acide paramidobenzinesulfonique ou acide sulfanilique.

En chauffant les sulfates neutres de paratoluidine et de naphtylamine, on obtient de mauvais rendements ; il faut employer molécules égales de ces bases et d'acides.

Acide orthoamidocrésylsulfonique. — Cet acide forme des aiguilles fines, incolores, insolubles dans l'alcool, difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude ; ses sels sont bien cristallisés, plus facilement solubles que l'acide lui-même.

Ce corps n'est pas identique avec celui préparé par MM. Limpricht et Pagel (1), en chauffant l'éthylsulfate d'orthotoluidine, et par MM. Limpricht et Gesner (2), au moyen de l'orthotoluidine et de l'acide sulfurique fumant.

En ajoutant 1 molécule de brome à une solution froide de l'acide amidosulfonique et en évaporant la solution, on obtient de l'acide monobromamidocrésylsulfonique sous forme de prismes incolores. Par une addition ultérieure de brome jusqu'à ce que la solution renferme 2 molécules de brome pour 1 d'acide amidocrésylsulfonique, il se forme un précipité de tribromtoluidine fusible à 45-46 degrés.

Le dérivé diazoïque se prépare en faisant arriver un courant d'acide azoteux dans la solution froide saturée de l'acide ; il se précipite des aiguilles blanches difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement à chaud, insolubles dans l'alcool. Chauffées avec de l'acide bromhydrique, il se forme l'acide bromcrésylsulfonique, et celui-ci, traité avec du perchlorure de phosphore, donne l'orthobromsulfochlorure qui fond à 55°.6 et qui, avec de l'ammoniaque, se change en amide fusible à 146-147 degrés.

L'acide amidocrésylsulfonique a la constitution :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1392.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, 1008.

CH^3 — AzH^2 — SO^3H

ou

CH^3 — AzH^2 — SO^3H

En effet, il se transforme facilement en dibromorthotoluidine fusible à 45-46 degrés.

Acide paramidocrésylsulfonique. — On chauffe molécules égales d'acide sulfurique et de paratoluidine à 210-230 degrés. L'acide sulfonique cristallise de l'eau en aiguilles ou prismes renfermant de l'eau de cristallisation; il est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acide orthoamidocrésylsulfonique.

Le sulfochlorure fond à 61-62 degrés et l'amide à 151-152.

Par décomposition du dérivé diazoïque par de l'alcool, on obtient un acide crésylsulfonique dont le sulfamide fond à 106-107 degrés et qui est identique avec celui dérivé de l'orthotoluidine.

L'acide paramidocrésylsulfonique, chauffé avec de l'eau à 175-180 degrés, se transforme en paratoluidine et en acide sulfurique. Le dérivé diazoïque se décompose par l'eau en acide sulfurique et en paracrésol. Chauffé avec de l'acide azotique dilué, il donne du dinitroparacrésol fusible à 79-80 degrés.

Acide amidonaphtylsulfonique. — L'acide sulfurique concentré transforme la naphtylamine, à 180-200 degrés, en acide amidonaphtylsulfonique. Cet acide cristallise en petites aiguilles blanches, insolubles dans l'alcool, difficilement solubles dans l'eau chaude; le sel de soude cristallise en grandes tables. L'eau le décompose, à 180 degrés, en acide sulfurique et en naphtylamine.

Pour préparer le dérivé diazoïque, on traite l'acide sulfonique, pulvérisé et suspendu dans l'eau, par un courant d'acide azoteux. Le dérivé azoïque, chauffé avec parties égales d'eau et d'acide sulfurique à 150-160 degrés, se transforme en α-naphtol, et en traitant le dérivé azoïque avec de l'acide azotique dilué, on obtient du dinitronaphtol fusible à 137-138 degrés.

Synthèse de l'acide tropique.

Par MM. LADENBURG et RUGHEIMER.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XIII, p. 2041.

Dans notre analyse du numéro de décembre 1880, p. 1305, nous avons montré que M. Ladenburg avait réussi à transformer les acides hydratropique, atrolactique, atropique et tropique, l'un dans l'autre. Ce chimiste a réussi à effectuer la synthèse de l'acide tropique en passant par celle de l'acide atropique.

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acétophénone, il se forme de la dichloréthylbenzine $C^6H^5CCl^2CH^3$.

$$C^6H^5COCH^3 + PhCl^5 = C^6H^5CCl^2CH^3 + PhOCl^3$$

Le chlorure obtenu de 20 grammes d'acétophénone, mélangé d'un peu d'alcool, est ajouté à une solution de 16 grammes de cyanure de potassium dans 160 grammes d'alcool à 50 pour 100.

Après avoir distillé l'alcool, on dilue le résidu avec de l'eau et on le fait bouillir durant huit heures avec de l'hydrate de baryte, on filtre, acidule avec de l'acide chlorhydrique, et la solution est agitée avec de l'éther. Le résidu, après la distillation de l'éther, est chauffé avec du carbonate de soude. La solution alcaline est séparée par filtration d'une huile qui s'est séparée, ensuite acidulée; il se dépose une huile qui se prend bientôt en

masse cristalline; elle fond à 59-62 degrés. L'analyse de ce corps concorde avec celle de l'acide éthylatrolactique ou acide tropique qui s'est formé d'après les équations :

$$C^6H^5CCl^2CH^3 + KCAz + C^2H^5OH = C^6H^5C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -OC^2H^5 \\ \diagdown CAz \end{matrix} + KCl + H^2O$$

$$C^6H^5C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -OC^2H^5 \\ \diagdown CAz \end{matrix} + Ba(OH) + H^2O = C^6H^5 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -OC^2H^5 \\ \diagdown COOBa \end{matrix} + AzH^3$$

De même que l'acide atrolactique se transforme par l'acide chlorhydrique en acide atropique, de même l'acide éthylé se transforme en ce corps par une ébullition prolongée avec de l'eau; il se forme de l'acide isatropique.

Sur la rosaniline.

Par MM. Emile et Otto Fischer.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 2204.)

Dans leur travail sur le triphénylméthane et la rosaniline, ces chimistes, se basant sur les essais de nitration du triphénylméthane, ont émis l'hypothèse que la position du groupe amidogène est la même dans toutes les rosanilines, et, par suite, qu'il ne peut exister différentes rosanilines de la formule $C^{20}H^{21}Az^3O$. Cette hypothèse était en désaccord avec les travaux de M. Rosenstiehl, qui, outre la pararosaniline, décrit encore deux autres matières colorantes de la formule $C^{20}H^{21}Az^3O$; l'un doit se former de l'orthotoluidine pure et de l'aniline; l'autre, d'un mélange de paratoluidine, d'orthotoluidine et d'aniline.

MM. Fischer ont en vain essayé de préparer l'orthorosaniline à l'aide d'orthotoluidine pure. En employant 1 molécule de toluidine et 2 molécules d'aniline, ils n'ont pu obtenir que 2 pour 100 de rosaniline. Celle-ci possède la formule $C^{20}H^{21}Az^3O$, et, par la décomposition du dérivé diazoïque, il se forme le carbure $C^{20}H^{18}$, fusible à 59 degrés. Cette rosaniline est donc identique avec celle qu'on extrait de la fuchsine commerciale. Le faible rendement qu'on obtient de ce corps provient de ce que l'orthotoluidine employée renfermait une certaine quantité de paratoluidine dont on ne pouvait la débarrasser. (D'après une Note de M. Rosenstiehl, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, n° 12, p. 675, ce chimiste reconnaît la justesse des expériences de MM. Fischer).

Ainsi, dans la formation de la rosaniline, c'est le groupe méthylique de la paratoluidine qui, seul, opère la condensation de 3 molécules de benzine du groupe du triphénylméthane.

En employant un mélange de paratoluidine et d'aniline, il se forme de la pararosaniline, d'après l'équation :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} + 2\,C^6H^5AzH^2 + 3O = C^{19}H^{19}Az^3O + 2H^2O$$

En employant, au contraire, de la paratoluidine simultanément avec de l'aniline et de l'orthotoluidine, comme cela se pratique dans les opérations industrielles, la réaction a lieu d'après l'équation :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} + C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix} + 2C^6H^5AzH^2 + 3O = C^{20}H^{21}Az^3O + 2H^2O$$

Il était important de prouver que l'orthorosaniline n'existait pas, pour établir la position para des trois groupes amidogènes.

Après différentes considérations théoriques, principalement puisées des travaux d'au-

tres chimistes, ces auteurs établissent les formules de constitution de la pararosaniline et de la rosaniline, cette dernière par analogie.

Pararosaniline.

Rosaniline.

Sur les combinaisons du trichlorure de benzyle avec les phénols et les bases aromatiques tertiaires.

Par M. OSCAR DOEBNER.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 2222.)

Ce travail résume les connaissances acquises par ce chimiste sur les produits de condensation de la diméthylaniline et du trichlorure de benzyle, le *vert malachite.*

Pour la préparation du vert malachite, on fait arriver lentement 1 molécule de trichlorure de benzyle sur 2 molécules de diméthylaniline, mélangé avec la moitié de son poids de chlorure de zinc; la diméthylaniline est mélangée avec un corps inerte comme du sable. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et les corps n'ayant pas pris part à la réaction sont chassés avec de la vapeur d'eau.

La matière colorante est précipitée par du sel; elle est formée du sel double de zinc; la base est mise en liberté par de la soude ou de l'ammoniaque.

La base $C^6H^5COH\left[C^6H^4Az(CH^3)^2\right]^2$ forme un précipité légèrement coloré en rouge, qui, à l'état de pureté, cristallise de la benzine en tétraèdres; elle fond à 132 degrés. A peine soluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool avec une coloration verte; précipitée fraîchement, elle est soluble dans l'éther; mais, une fois cristallisée, elle ne se dissout plus que difficilement dans ce dissolvant. Elle est assez facilement soluble dans le sulfure de carbone, la benzine et le pétrole, moins facilement à froid.

Les sels possèdent tous une belle coloration verte; la plupart sont très-solubles dans l'eau. L'oxalate est assez difficilement, le picrate très-peu soluble. A côté de ces sels verts la base forme encore des sels rouges jaunâtres, acides; mais, par dilution, ils reprennent la couleur des sels ordinaires.

A froid, la base se dissout dans les acides et donne une solution incolore, dès qu'on chauffe, la coloration verte apparaît.

Le *picrate* $C^{23}H^{24}Az^2 + C^6H^3Az^3O^7$ cristallise de la benzine en aiguilles jaune d'or.

L'*oxalate* $2C^{23}H^{24}Az^2 + 3C^2H^2O^4$ forme des prismes verts brillants, solubles dans l'eau froide; il est beaucoup employé en teinture.

Le *sel double de zinc* $3(C^{23}H^{24}Az^2HCl) + 2ZnCl^2 + 2H^2O$ forme des cristaux vert foncé, brillants, facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau.

COMBINAISON DOUBLE AVEC L'IODURE DE MÉTHYLE $C^{23}H^{24}Az^2.H^2O + 2CH^3I$.

La base du vert se combine déjà, à la température ordinaire, avec les iodures alcalins. Cette combinaison s'obtient en digérant à froid, durant plusieurs heures, une solution de la base dans l'alcool méthylique avec de l'iodure de méthyle en tubes scellés à 100 degrés. Le sel double cristallise en petites lamelles vertes, groupées en rosettes.

Il peut être purifié par cristallisation de l'eau dans laquelle il est peu soluble à froid ; il est difficilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone ; il fond à 171 degrés, avec décomposition.

La base du vert malachite est très-stable. Chauffée à 200 degrés avec de l'eau, elle ne se décompose pas, mais l'acide chlorhydrique à 250 degrés la transforme en benzoyle diméthylaniline $C^6H^5COC^6H^4Az(CH^3)^2$, fusible à 90 degrés.

ACIDE SULFOCONJUGUÉ

La base du vert forme, lorsqu'on la traite avec de l'acide sulfurique concentré ou même fumant, selon la durée de l'action, différents dérivés sulfoconjugués; l'acide monosulfonique est caractérisé par son pouvoir de cristallisation; la base est ajoutée à de l'acide sulfurique concentré ou fumant, et chauffée légèrement. La masse brune est versée dans un grand excès d'eau, neutralisée avec du carbonate de soude et évaporée; le sel de soude qui se sépare par refroidissement est cristallisé plusieurs fois de l'eau. Quant aux sels de soude des autres acides sulfoniques, ils restent dans les eaux-mères, étant beaucoup plus solubles.

Le *sel de soude* de l'acide monosulfonique forme des lamelles brillantes, presque incolores; il est facilement soluble dans l'eau chaude, plus difficilement à froid. A l'air, il se colore en vert.

L'*acide sulfonique libre* cristallise sous forme d'aiguilles vertes, d'un reflet rouge brun il est très-soluble, avec une coloration verte, dans l'eau chaude; moins à froid.

Le *sel de magnésie* $(C^{23}H^{23}Az^2SO^3)^2Mg + 4H^2O$ forme des aiguilles incolores, groupées concentriquement, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante.

Le *sel de calcium* $(C^{23}H^{23}Az^2SO^3)^2Ca + 3H^2O$ se précipite en mélangeant une solution chaude du sel de sodium avec du chlorure de calcium en aiguilles presque incolores.

DÉRIVÉ NITRÉ

En ajoutant peu à peu de l'acide azotique fumant à une solution de la base dans de l'acide acétique, on obtient, par addition d'eau à la solution, un précipité amorphe, faiblement coloré en jaune, ne possédant plus la propriété d'une matière colorante. Ce corps nitré est difficilement soluble dans tous les dissolvants et n'a pu être obtenu à l'état cristallisé.

La base du vert donne avec les agents réducteurs une base incolore, non oxygénée, de la formule $C^6H^5CH\left[C^6H^4Az(CH^3)^2\right]^2$, fusible à 101 degrés. Cette réaction est analogue à la transformation de la rosaniline $C^{20}H^{21}Az^3O$ en leukaniline $C^{20}H^{21}Az^3$.

Ce corps est identique avec le produit obtenu par M. O. Fischer, par l'action de l'essence d'amandes amères et du chlorure de benzylène ($C^6H^5CHCl^2$) sur la diméthylaniline et le chlorure de zinc.

D'autres bases tertiaires se comportent vis-à-vis du trichlorure de benzyle d'une façon analogue à la diméthylaniline. Ce sont :

La méthyldiphénylamine $CH^3Az(C^6H^5)^2$
La diacétylaniline....... $(C^2H^5)^2AzC^6H^5$
La diamylaniline........ $(C^5H^{11})^2AzC^6H^5$

Sur les trois acides cinnamiques isomériques et le carbostyrile.

Par MM. Tiemann et Oppermann.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, t. XII, p. 2056.

Acides nitrocinnamiques. — Il se forme un mélange d'acides para et orthonitrocinnamiques en ajoutant, d'après les indications de MM. Beilstein et Kuhlberg, 1 partie d'acide cinnamique et 6 parties d'acide azotique fumant, refroidi à 0 degré; la réaction terminée, on dilue par de l'eau. Le produit nitré, filtré, est fait macérer avec de l'alcool; l'acide cinnamique non attaqué se dissout, ainsi qu'une certaine quantité de matière colorante.

En faisant bouillir la masse trois à quatre fois avec de l'alcool, il se dissout un mélange d'acides ortho et paranitrocinnamique, tandis que l'acide paranitrocinnamique reste à l'état insoluble.

L'*acide paranitrocinnamique* fond à 285-286 degrés; il forme des prismes.

Pour obtenir l'*acide orthonitrocinnamique* à l'état de pureté, on ajoute au mélange des acides de l'alcool absolu et on introduit un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le tout soit dissous. Par refroidissement de la solution, l'éther de l'acide paranitrocinnamique se sépare en fines aiguilles, légèrement colorées en jaune, fusibles à 137-138 degrés. Ce qui reste en solution est précipité par de l'eau; la masse est séchée, dissoute à deux reprises successives dans de l'alcool. En général, on renouvelle cette opération tant qu'il se précipite des aiguilles par le refroidissement de la solution alcoolique. Enfin, des eaux-mères on précipite par de l'eau l'éther éthylique de l'acide orthonitrocinnamique fusible à 42 degrés. Par saponification, on obtient l'acide orthonitrocinnamique, fusible à 237 degrés.

Acide métanitrocinnamique. — Cet acide s'obtient, d'après M. R. Schiff, en chauffant durant quatre heures 10 parties de l'aldéhyde métanitrobenzoïque avec 14 parties d'anhydride acétique et 6 parties d'acétate de soude. Le produit de la réaction est dissous dans de l'eau, la solution agitée avec de l'éther et la solution éthérée avec du carbonate de soude. L'acide sulfurique précipite de la solution alcaline l'acide métanitrocinnamique, fusible à 196-197 degrés, cristallisant en aiguilles.

Les trois acides amidocinnamiques se laissent préparer par réduction des trois acides nitrocinnamiques; d'après une méthode de MM. Claisen et Thompson (1), avec de l'eau de baryte et du sulfate de fer.

10 parties de l'acide nitrocinnamique, finement pulvérisées, sont dissoutes dans 2 litres d'eau chaude, dans laquelle on a dissous 30 parties d'hydrate de baryte; on ajoute une solution de 90 parties de sulfate ferreux, et, pour décomposer complétement le sel de fer, encore 120 parties d'hydrate de baryum. Lorsque le précipité a pris la couleur jaune rougeâtre de l'hydrate d'oxyde de fer, on précipite l'excès d'hydrate de baryte de la solution filtrée par de l'acide carbonique et la solution, renfermant le sel de baryum de l'acide amidocinnamique, est évaporée.

Acide orthoamidocinnamique $C^6H^4AzH^{2(1)}CH = CH^{(2)}.COOH$. — En évaporant la solution d'où l'on a séparé l'excès de baryte, il se dépose des prismes d'orthoamidocinnamate de baryum, mélangé de longues aiguilles de carbostyrile; ce dernier est plus facilement soluble dans l'eau chaude que le sel de baryum.

L'acide orthonitrocinnamique forme des cristaux jaunes, fusibles avec décomposition à 158-159 degrés; il est difficilement soluble dans l'eau froide, assez facilement à chaud, de même que dans l'éther et dans l'alcool. Les solutions ont une fluorescence verte jaunâtre très-intense.

Le *chlorhydrate* $(C^6H^4AzH^{2(1)}CH = CH^{(2)}COOH)HCl$ cristallise en prismes facilement solubles dans l'eau.

Acide métaamidocinnamique $C^6H^4AzH^2{}_{(1)}CH = CHCOOH$. — La réduction de l'acide mé-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1946.

tanitrocinnamique se fait comme celle de l'acide orthonitrocinnamique; le sel de baryum formé est très-soluble dans l'eau; recristallisé de l'éther, il forme des lamelles brillantes, incolores. L'acide métaamidocinnamique cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 180-181 degrés; il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement à chaud, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* $C^9H^7AzH^2HCl$ forme des lamelles brillantes, incolores.

L'*azotate* cristallise en aiguilles fines, presque incolores; le sel de baryum $(C^9H^8AzO^2AzH^2)^2Ba + 2H^2O$.

Acide paraamidocinnamique $C^6H^5AzH^{2(1)}CH = CH^{(4)}.COOH$. — Le sel de baryum de cet acide forme une masse dure, brune et amorphe; on le décompose au moyen d'acétate de sodium et d'acide chlorhydrique. L'acide forme une masse cristalline composée de fines aiguilles jaunes, fusibles à 175-176 degrés, facilement solubles dans l'eau chaude et froide, assez facilement dans l'alcool et l'éther. L'acide paraamidocinnamique se décompose très-facilement.

Le *chlorhydrate* $C^9H^9AzH^2,HCl$ forme des aiguilles réunies concentriquement; le chloroplatinate de l'acide orthoamidocinnamique cristallise en petites tables; celui de l'acide métaamidocinnamique forme un précipité jaune cristallin; enfin, celui de l'acide paraamidocinnamique, de longues aiguilles.

Carbostyrile $C^6H^4\begin{cases} AzH\text{———————}| \\ CH = CH - CO \end{cases}$

Ce corps s'obtient le plus facilement, lorsqu'on chauffe durant assez longtemps une solution aqueuse du chlorhydrate de l'acide orthonitrocinnamique avec un léger excès d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il se forme un précipité blanc, volumineux. Le carbostyrile cristallise en longues aiguilles fines, fusibles à 196 degrés; il est presque insoluble dans l'eau froide, facilement à chaud, de même que dans l'alcool et dans l'éther.

Dérivés azoïques du paramononitrodiphényle.

Par M. Zimmermann.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 1960.)

La diphényle a été préparée d'après la méthode de M. Berthelot. On la nitre en solution d'acide acétique glacial et en chauffant à 60-70 degrés avec de l'acide azotique fumant, dilué de son poids d'acide acétique glacial; par le refroidissement, il se précipite de longues aiguilles qui, recristallisées de l'alcool, fondent à 113 degrés.

Le paramononitrodiphényle obtenu est dissous dans de l'alcool chaud et chauffé avec de la potasse alcoolique; il se sépare une masse cristalline rouge, formée de lamelles jaunes, brillantes, fusibles à 215 degrés, insolubles dans l'eau et dans l'alcool; c'est l'azoxydiphényle :

$$\begin{matrix} C^6H^4C^6H^5Az \\ C^6H^4C^6H^5Az \end{matrix}\Big> O$$

Hydrazodiphényle. — En chauffant à 100 degrés, en tubes scellés, de l'azoxydiphényle et du sulfhydrate d'ammonium alcoolique, on obtient de l'hydrazodiphényle, cristallisant de l'alcool en lamelles nacrées, fusibles à 247 degrés, insolubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool et dans l'acide acétique, plus facilement dans l'éther.

$$\begin{matrix} C^6H^4C^6H^5AzH \\ | \\ C^6H^4C^6H^5AzH \end{matrix}$$

L'*azodiphényle.* — Terme intermédiaire entre l'azoxydiphényle et l'hydrazodiphényle, se laisse préparer de différentes manières : le moyen le plus facile consiste à dissoudre de l'hydrazodiphényle dans de l'alcool chaud et à ajouter une solution chaude alcoolique de perchlorure de fer. Lorsque, par un essai avec du ferrocyanure de potassium, on s'est

aperçu que l'oxydation est complète, on filtre, lave avec de l'alcool et cristallise de la benzine. On obtient ainsi des lamelles rouge orange, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, facilement solubles dans l'éther, fusibles à 249-250 degrés.

$$\begin{matrix} C^6H^4C^6H^5Az \\ \| \\ C^6H^4C^6H^5Az \end{matrix}$$

Dérivés du paraamidodiphényle.

Par M. ZIMMERMANN.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1963.)

ACTION DU SULFURE DE CARBONE SUR L'AMIDODIPHÉNYLE

On dissout l'amidodiphényle desséché dans de l'alcool absolu, on ajoute un excès de sulfure de carbone, une très-faible quantité de soude très-diluée et on chauffe plusieurs heures au réfrigérant ascendant.

Il se forme un précipité abondant, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

La *diphénylsulfurée* $C = S\begin{cases} AzHC^6H^4C^6H^5 \\ AzHC^6H^4C^6H^5 \end{cases}$

est insoluble dans la plupart des dissolvants; elle n'a pu être purifiée qu'en la faisant bouillir avec de l'alcool, et, par des lavages à l'éther; elle forme des lamelles incolores, brillantes, fusibles à 228 degrés. Par distillation avec de l'anhydride phosphorique, il distille une huile colorée en jaune qui se solidifie après quelque temps : c'est la diphénylurée; cristallisée de l'éther anhydre, elle forme de longues aiguilles qui se colorent, à l'air, en jaune, fusibles à 58 degrés et de la composition :

$$S = C = Az - C^6H^4 - C^6H^5$$

Diphényleuréthane. — On dissout l'amidodiphényle dans de l'éther anhydre et on ajoute, goutte à goutte, de l'éther chlorocarbonique :

$$2\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix} + CO\begin{cases} Cl \\ OC^2H^5 \end{cases} = \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{matrix}HCl + CO\begin{cases} AzHC^6H^4C^6H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$$

La solution éthérée, séparée par filtration du chlorhydrate d'amidodiphényle précipité, donne, par évaporation du diphényluréthane, une masse cristalline formée d'aiguilles fusibles à 110 degrés et se colorant à l'air en rouge brun.

Cyanate de diphényle. — On distille le diphénylеméthane avec de l'anhydride phosphorique, en chauffant à une température élevée; il distille une huile qui se concrète rapidement. Ce corps, cristallisé de l'éther, forme de petites aiguilles se colorant en rouge à l'air.

Phénylphénylèneglycocolle $COOH.CH^2AzHC^6H^4C^6H^5$. — On fait digérer au bain-marie 2 molécules d'amidodiphényle et 1 molécule d'acide monochloracétique, les deux corps en solutions éthérées. On obtient par évaporation de l'éther du monochloracétate d'amidodiphényle; en ajoutant de l'eau bouillante et en faisant bouillir un très-court espace de temps, il se sépare de la solution filtrée des lamelles incolores, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther, difficilement dans l'eau chaude.

L'*éther éthylique* correspondant $COOC^2H^5CH^2AzHC^6H^4C^6H^5$ s'obtient en chauffant 2 molécules d'amidodiphényle et 1 molécule d'éther monochloracétique. Aiguilles blanches, fusibles à 95 degrés.

Formylamidodiphényle $C^6H^5C^6H^4AzHHCO$. — On fait digérer en tubes scellés, durant quelques heures, de l'amidodiphényle avec de l'éther formique. Par cristallisation du résidu de l'alcool dilué, on obtient des aiguilles microscopiques, fusibles à 172 degrés, facilement solubles dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool et presque insolubles dans l'eau.

L'EAU ET L'AIR

SIX leçons professées devant un jeune auditoire.

Par M. le docteur JOHN TYNDALL,

Professeur de physique à l'Institution royale de la Grande-Bretagne.

LEÇON V.

Je pense que vous savez maintenant aussi bien que moi que la vapeur de l'Océan est élevée par le soleil dans l'atmosphère, qu'elle s'y refroidit et s'y précipite sous forme de nuage, et qu'elle passe ensuite à l'état de neige, si son refroidissement a été poussé assez loin. Je voudrais porter votre attention sur un modèle de fabrication de nuage parce qu'il est très-intéressant, et je serais satisfait que vous puissiez observer ce phénomène et en comprendre la nature, lorsque vous irez, dans quelques années, visiter les Alpes, ce que feront, je n'en doute pas, plusieurs d'entre vous. On rencontre quelquefois un air parfaitement transparent qui, chargé de vapeur aqueuse à l'état vraiment invisible, se porte violemment contre la crête glacée d'une montagne. Sur la crête de la montagne qui est frappée par cet air, tout est parfaitement clair et lumineux, tandis que sur l'autre s'attache un vaste nuage flottant comme une bannière; il est formé par la vapeur aqueuse de cet air parfaitement transparent qui a été précipité en nuage par la crête froide de la montagne. J'ai vu souvent ce phènomène sur plusieurs pics. Sur la Matter-Horn, par exemple, l'air chargé de vapeur monte des plaines de l'Italie, il se refroidit lorsqu'il remonte la crête de la montagne et se condense sur le côté opposé à celui de son arrivée, formant une vaste nappe nuageuse qui semble attachée au sommet du pic, avec une persistance inébranlable, malgré le vent violent qui souffle. Cette fixité, toutefois, n'est qu'apparente, car le nuage est constamment dissipé à son bord le plus éloigné, mais il est aussi constamment renouvelé par l'apport continu de l'air humide chaud qui lui a donné naissance et l'alimente.

Nous avons maintenant à étudier la formation des glaciers, et nous prendrons, comme exemple d'un glacier simple, la célèbre Mer-de-Glace de Chamounix. Ce n'est pas que ce soit, il s'en faut de beaucoup, le plus grand glacier de la Suisse, mais c'est parce qu'il a historiquement une grande renommée. Voici une carte-esquisse (FIG. 30) de la Mer-de-Glace, avec ses glaciers tributaires. Le vaste champ d'accumulation de la neige qui forme ces glaciers se trouve marqué sur la carte; l'un est le grand bassin entouré de montagnes, qu'on appelle le bassin de Talèfre; le second porte le nom de plateau du Col-de-Lechand, et une autre accumulation se trouve dans la région du Col-du-Géant. C'est dans ce vaste bassin que la neige s'amasse et contribue à la formation du grand glacier.

Si l'on prend une certaine quantité de neige et si on la soumet à une pression, la masse comprimée devient de la glace solide. Or, les montagnes qui entourent cette région déchargent continuellement leur neige sur ces grands plateaux, et cette accumulation continue comprime la neige et la transforme en glace solide, qui, sous une apparence d'immobilité, obéit à un mouvement non interrompu de haut en bas. Elle descend presque comme l'eau, et remplit la vallée du Col-du-Géant, où elle forme le glacier du même nom. Ce glacier est joint par un autre appelé le Glacier-de-Lechaud, et sur ce point descend un autre glacier qui, simulant une sorte de cascade de fragments de glace, porte le nom de cascade du Talèfre; ces trois glaciers se réunissent et forment la célèbre Mer-de-Glace. Vous observez sur la carte le fait extraordinaire que ces grands et larges

glaciers se resserrent à Trélaporte, en descendant à travers cette vallée étroite de la Mer-de-Glace, comme si la glace était de l'eau. La quantité de rétrécissement éprouvée à cet endroit appelé Trélaporte est considérable. Le glacier qui descend du Col-du-Géant mesure 1134 mètres de largeur, le glacier de Lechand qui vient du Jorasse a une longueur de 825 mètres, tandis que celle de la branche du Talèfre est, à un endroit voisin de la cascade, de 638 mètres. La somme des largeurs de ces trois glaciers est 2597 mètres. A Trélaperte ces trois branches sont forcées de se rétrécir pour franchir une gorge qui n'a que 893 mètres de large. Cela vous donne une idée de la force énorme avec laquelle ces masses de glace sont poussées en avant pour former ces glaciers. Je dis poussées en avant, et cette expression implique, naturellement, que les glaciers sont toujours en mouvement, et tel est le cas en hiver et en été. Le déplacement en été de cette Mer-de-Glace s'élève à un nombre de décimètres par jour, à 7.60 environ, en hiver il n'est que de 3.80

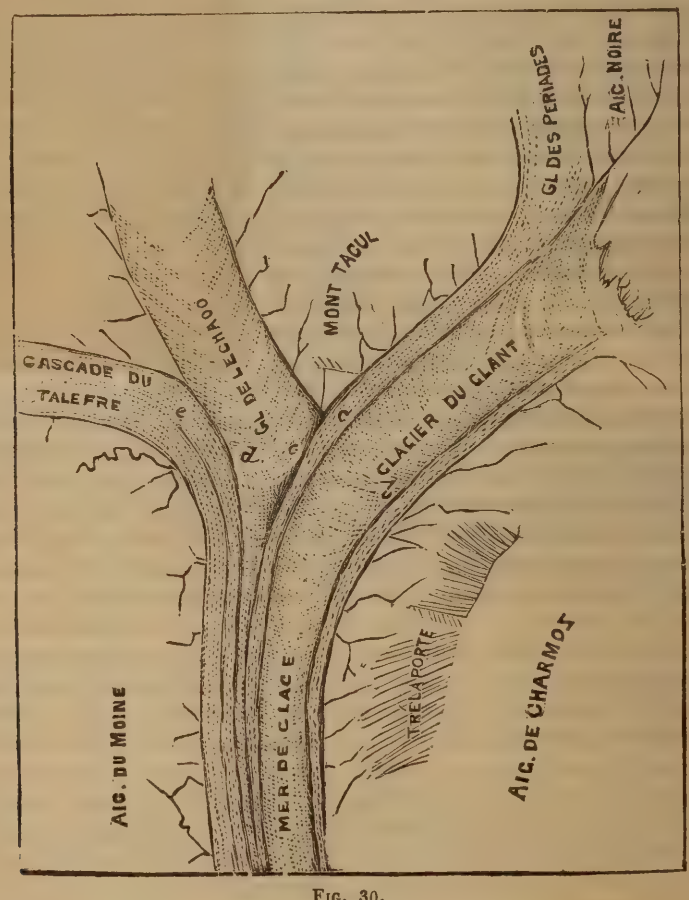


Fig. 30.

décimètres ou moitié, parce que dans cette dernière saison la glace est plus rigide et moins flexible.

Vous voyez comme la glace voyage à travers cette vallée; elle tourne, se courbe, se rétrécit et imite, dans tous ses mouvements, le cours d'une rivière. Plusieurs hommes distingués ont étudié ces glaciers, mais il en est deux surtout qui ont contribué plus que personne à nous faire connaître ce sujet; et malheureusement ils n'existent plus; — ce sont le célèbre Agassiz, qui est mort il y a quelque temps en Amérique, et le savant Principal Forbes, de Saint-Andrews.

Voici un dessin grossier de la Mer-de-Glace avec certaines lignes tirées en travers (Fig. 31). La vitesse du glacier aux points où se trouvent ces lignes a été déterminée. J'arrive de suite au maximum, c'est-à-dire à ce que j'appelle la plus grand vitesse du glacier. Cette vitesse n'est pas toujours au milieu du glacier, mais près du milieu; car le glacier ressemble, sous ce rapport, à une rivière. A cause du frottement des côtés sur le bords de la rivière, l'eau est retenue, de sorte que l'endroit du mouvement maximum de cette rivière se trouve près du centre. Sur la ligne transversale AA′ le mouvement maximum est d'environ 85 centimètres en vingt-quatre heures; sur la ligne DD′ il est d'environ 82.5 cent. pour le même temps, et au point EE′ il est seulement de 50 centimètres; sur le glacier du Géant où sont réunis les glaciers tributaires, le mouvement maximum sur la ligne HH′ est de 32.5 cent. en vingt-quatre heures. Sur le glacier de Léchaud, ce même mouvement maximum sur la ligne KK′ est de 25 centimètres en vingt-quatre heures. Vous le voyez donc, la vitesse des glaciers change, et, comme je l'ai dit, le mouvement d'un glacier ressemble parfaitement au mouvement d'une rivière, dans laquelle la vitesse va en augmentant des bords au centre, parce qu'en ce dernier point l'eau ne subit pas le frottement des rives. L'exemple le plus étonnant de ce genre qui existe dans le monde est peut-être le gouffre situé au-dessous des chutes du Niagara. En cet endroit, la rivière Niagara prend subitement soumettrais à une pression, je pourrais mouler ces fragments en coupes, sphères, vases, etc., de glace solide. Vous comprenez facilement, par ces exemples, comment une substance qui change si facilement de forme sous pression, et se soude si facilement lorsqu'elle est brisée, peut être forcée dans son passage à travers des gorges étroites et peut s'adapter aux courbures et aux plis de la vallée dans laquelle elle se meut.

Fig. 31.

Et maintenant nous avons à nous arrêter sur certains phénomènes qui se rattachent à ce mouvement. En premier lieu, et avant tout, nous avons à considérer ces masses curieuses qui sont empilées quelquefois sur le glacier et quelquefois sur ses flancs et aux- une pente qui est à angle droit de sa précédente direction. L'eau tombe en plongeant avec impétuosité, et vient heurter la rive du côté opposé, ce qui la fait tournoyer et produire le remarquable tourbillon d'où elle s'échappe en se dirigeant sur le lac Ontario. Il importe peu que la courbure soit plus ou moins faible, car la moindre, comme celle que nous voyons ici dans la Mer-de-Glace, produit l'effet que nous signalons dans le cas d'une rivière. L'eau, lorsqu'elle a un mouvement descendant, est toujours portée vers le bord concave de la rivière; et, si celle-ci se courbe dans l'autre direction, son plus grand mouvement ne suit pas la ligne médiane, mais change suivant les sinuosités de la vallée qu'elle traverse.

Telle est la loi du mouvement de l'eau; celle du mouvement de la glace est précisément la même. Par exemple, la ligne continue XY représente, dans le dessin (Fig. 31), le centre du glacier. La ligne pointillée figure le mouvement maximum du glacier; ce qui vous fait voir que la vitesse la plus grande se manifeste, comme je l'ai dit, vers le côté concave du glacier. A Trélaporte, le point de plus grande rapidité est dans le sens de E sur la ligne EE′. Vous avez ensuite un point où le plus grand mouvement coïncide exactement avec le milieu du glacier; puis, en descendant, le mouvement maximum passe de l'autre côté du centre et incline vers D sur la ligne DD′; plus tard, enfin, ce mouvement passe à l'opposé en traversant le centre du glacier et a son maximum dirigé vers C sur la ligne CC′

Ainsi, comme je l'ai dit, le mouvement d'un glacier descendant ressemble dans toutes ses particularités à celui d'une rivière.

Revenons à notre carte (Fig. 30), et remarquons la faculté merveilleuse qu'a la glace de se mouler sur la vallée dans laquelle elle se meut. Voyez, comme le glacier se comporte d'une façon extraordinaire en descendant cette vallée, comme la glace en suit admirablement les courbures, et comme les masses énormes de glace qui sont tributaires de la Mer-de-Glace (la cascade du Talèfre, le glacier du Géant, le glacier du Léchaud), se soudent entre elles, et se rétrécissent pour passer à travers l'espace excessivement petit qui se trouve à la gorge de Trélaporte. La glace peut donc se rétrécir ainsi, en modifiant sa forme, mais non son volume, et reparaître ensuite, après le changement, aussi solide et aussi homogène qu'auparavant.

Voici un phénomène curieux qui a été observé pour la première fois par Faraday; il découvrit que lorsqu'on met en contact les surfaces humides de deux morceaux de glace, ces surfaces se soudent au moyen d'une couche mince d'eau qui se congèle entre elles. J'ai ici deux morceaux de glace dont je mets fortement les surfaces en contact, et vous voyez que les deux morceaux se sont congelés ou soudés, et ne forment qu'une seule masse. Le professeur Bottomley a fait récemment une expérience qui se rapporte à ce sujet. Un gros bloc de glace transparente est placé sur deux supports verticaux Fig. 32), et on l'entoure d'une bride en fil de fer, à laquelle on attache pendant vingt-quatre heures un poids de 28 livres. Le fil de fer commence immédiatement à entrer dans la glace, et vous remarquez qu'en ce moment il en a traversé à peu près la moitié, et que la glace est restée indivise; excepté une petite opacité qui se voit le long du plan de passage, il n'existe aucun signe qu'elle ait été divisée. Si on laisse ce fil de fer poursuivre son chemin, il traversera complètement la glace, la coupera perpendiculairement, les surfaces entamées se regéleront et le bloc redeviendra entier comme au commencement de l'expérience.

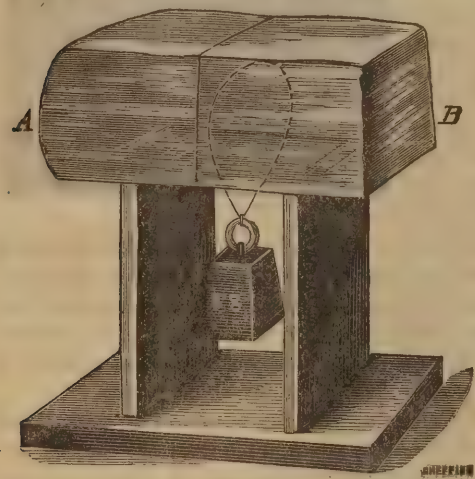


Fig. 32

J'ai ici un certain nombre de moules de différentes formes, et, si le temps me le permettait, je pourrais vous montrer qu'en les remplissant de fragments de glace que je quelles on a donné le nom de *moraines*. Vous ne pouvez avoir de meilleur exemple de ces moraines que celui que vous offre ici la Mer-de-Glace. Les montagnes qui bordent les glaciers envoient incessamment en bas des pierres et des débris de toutes sortes qui ont été détachées par la gelée ou par la pluie. Ces matières tombent sur les côtés du glacier et forment ce qu'on appelle les *moraines latérales*. On rencontre parfois de grands amas de matériaux qui proviennent des hauteurs et leur quantité dépend de la friabilité des montagnes. On observe ces grandes masses de pierres et de débris qui sont venus s'abattre le long des bords d'un glacier. Eh bien! que s'ensuit-il? je vous transporterai sur ce rocher appelé le *Grand-Rognon*, qui communique avec le glacier du Géant. Imaginez la surface de ce Grand-Rognon couverte des débris qui sont tombés de ce rocher sur la glace. Cette glace se meut toujours en avant, et qu'arrive-t-il? Ici, à l'extrémité du Grand-Rognon, vous avez une crête formée de débris qui a été transportée par la glace en mouvement, et vous pouvez la suivre le long du glacier du Géant jusqu'à Trélaporte. Nous avons marqué ce point par la lettre *b* sur la carte (Fig. 30). D'autre part, une autre moraine commence à un point de l'Aiguille Noire (marqué *c* sur la carte), et si vous descendez le glacier du Géant, vous pouvez la suivre à travers la Mer-de-Glace. Une autre part de cette cascade qui tombe justement du Télèfre, et vous pouvez la voir descendre en cet endroit.

Lorsque ces moraines se réunissent au glacier tronc des tributaires, elles forment les lignes (*e*, *d*, *c*) que vous voyez là, non sur le côté, mais au milieu du glacier, et elles prennent le nom de *moraines médianes*, de sorte que les moraines latérales des glaciers tributaires sont converties en moraines médianes du tronc glaciaire. En y réfléchissant un instant vous comprendrez parfaitement que les moraines médianes sur le glacier principal doivent être en nombre égal au total des moraines latérales moins une fournies par les tributaires. Deux moraines latérales, en effet, formant une moraine médiane, trois en forment deux, quatre en forment trois et ainsi de suite.

Encore un mot sur ces moraines. Lorsqu'on visite les glaciers mêmes, on peut regarder d'une hauteur le glacier au-dessous et y voir les moraines comme des sentiers ou des routes qui descendent en réalité le long des bords des glaciers; mais lorsqu'on vient à les examiner de près on trouve qu'elles sont bien différentes de ce qu'elles paraissaient. Ces moraines s'élèvent quelquefois à une hauteur de $1^m.50$ ou $1^m.80$ au-dessus du niveau du glacier. En les regardant on s'imaginerait que ce sont des tas de pierre, d'argile et de boue qui ont été portés pêle-mêle sur le glacier, où ils forment comme un bourrelet de débris accumulés. Mais en les examinant avec plus d'attention on remarque que ces moraines forment simplement une couverture superficielle de débris avec une crête de glace au-dessous. Quelle est la raison de cette particularité? Vous allez me comprendre immédiatement. Imaginez le glacier couvert par ces débris. Il se trouve par cela même protégé contre l'action liquéfiante du soleil. Celui-ci peut agir à son aise sur la glace qu'il fond de droite et de gauche de la moraine, et il s'ensuit que la partie protégée — celle sur laquelle se trouvent les débris — n'est pas fondue et que, restant entière, elle forme une grande crête de glace. C'est de la même manière que se forment les tables qu'on appelle *tables de glaciers*. On rencontre quelquefois sur les glaciers des roches qui surgissent comme si elles avaient poussé du sein de la glace; ces roches résultent entièrement d'une action analogue à celle dont nous venons de parler. Voici (Fig. 33) la table de glacier isolée sur la glace qui l'entoure de toutes parts. Cette roche est tombée des montagnes adjacentes sur le glacier et elle a protégé la glace qu'elle recouvre. La glace environnant cet abri a fondu, la roche a paru tous les jours s'élever de plus en plus, et elle a définitivement formé ce qu'on appelle une table glaciaire. Cela ne provient ni du soulèvement de la table ni de l'exhaussement de la roche, cela résulte simplement de la fusion de la glace qui se trouvait ne pas être protégée autour de la roche.

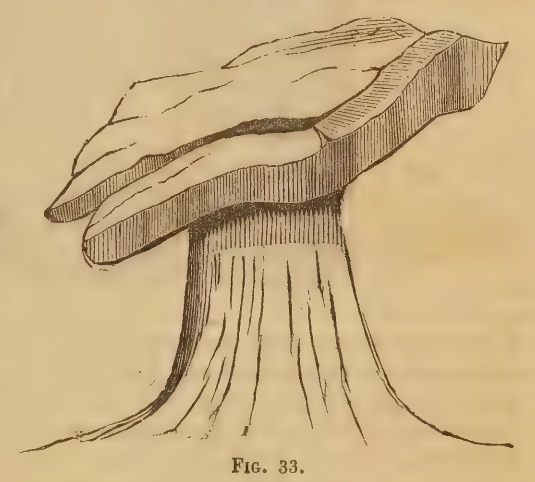


Fig. 33.

Il est d'autres cas où la protection joue son rôle d'une façon extraordinaire, et je ne connais rien de plus intéressant ou de plus frappant que ce que l'on appelle les cônes de sable des glaciers. Les rivières qui coulent près des moraines prennent une certaine quantité d'impuretés, et transportent dans leur cours du sable qu'elle distribuent sur la glace; la partie du glacier qui est protégée par ce sable n'éprouve pas un exhaussement réel, mais seulement relatif. La glace environnante est fondue et ces pièces de sable semblent s'élever, de sorte qu'on a sur les glaciers de petites montagnes — de petits cônes de sable, comme on les appelle — qu'on pourrait considérer comme une représentation des Alpes mêmes en miniature.

J'ai à vous montrer, maintenant, ce qui arrive par suite de l'action incessante du soleil sur les glaciers. L'exhaussement des moraines et celui des tables glaciaires prouvent que le soleil, lorsqu'il agit sur les glaciers, fond rapidement la glace. Et quelle est la conséquence de ce fait? Des rivières, des ruisseaux et torrents puissants et impétueux se for-

ment quelquefois dans les glaciers, sur les portions qui ne sont pas trop crevassées ou coupées par des fissures béantes qui traversent la glace. La rivière qui vient sur une portion crevassée du glacier s'engouffre dans les cavités des fissures, pénètre jusqu'au fond du glacier, roule ses eaux sur ce fond en formant une rivière sous-glaciaire au-dessous de la glace et finit par ressortir comme d'un tunnel de glace à l'extrémité du glacier. On peut voir une voûte de ce genre à l'extrémité de la Mer-de-Glace, et il est très-dangereux d'y pénétrer en été. Je me souviens que je me trouvais un jour devant cette voûte, que j'en admirais la beauté majestueuse, et me demandais si je devais y entrer; tandis que j'étais là, hésitant, retenu d'un côté par la prudence et poussé de l'autre par la curiosité, le plafond tout entier, du poids de 20 à 30 tonnes, s'effondra sur le plancher. En hiver il est ferme et solide et l'on peut visiter et explorer ce tunnel sans aucun danger. Comme je l'ai dit, à la terminaison ou bec des glaciers sort une rivière; la Mer-de-Glace est la source de l'Arveiron, le glacier du Rhône donne naissance au fleuve du Rhône, et les sources des plus grands cours d'eau, en Europe, peuvent être remontées jusqu'aux glaciers.

Je vous ai fait observer que le centre du glacier se meut plus rapidement que les côtés, et je vous ai signalé ces accidents qu'on appelle des crevasses. C'est là le terme consacré pour désigner ces grandes fissures qui sont quelquefois vraiment très-profondes. Maintenant je vais vous proposer un problème. Voici le dessin d'un glacier (Fig. 34), et je vous

Fig. 34.

ferai remarquer la partie noire qui est dans le plan supérieur. C'est une grande moraine qui sépare le glacier du flanc opposé de la montagne. Jetez maintenant les yeux sur le glacier même et j'espère que vous répondrez à la question que je vais vous faire. Vous apercevez les crevasses qui se contournent dans un sens pour former des courbes, je vous demande à tous de répondre à une question. Le glacier est là en mouvement, qui de vous me dira dans quelle direction il marche? Est-ce vers la droite ou est-ce vers la gauche?

Il y a, je crois, à première vue, dans cette assemblée, une majorité de dix contre un qui dit que le glacier se meut vers la droite. C'est comme si le centre du glacier poussait la glace en avant, les côtés la maintenant en arrière. Vous allez voir que la réponse que vous venez de me faire est précisément l'inverse de la vérité. J'espère, au moyen d'un diagramme (Fig. 35), vous rendre claire l'explication de ce mouvement. Soit A C D B une portion du glacier, et supposons, pour plus de simplicité, que le glacier marche dans la direction de la flèche. Prenons une tranche

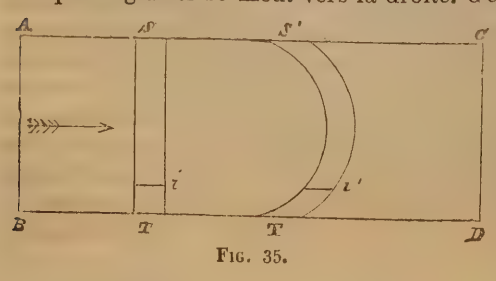


Fig. 35.

transversale du glacier (S T) et fixons notre attention sur un petit carré (Ti) de cette tranche; c'est une petite masse carrée de glace, et je vous demande de me dire si cette tranche de glace va rester droite après qu'elle aura été soumise pendant deux ou trois jours au mouvement du glacier? (Des voix : Non.) Elle deviendra courbée, n'est-ce pas (comme en S′ T)? Le centre ira en avant à cause de la vitesse plus grande du centre du glacier; et, par conséquent, lorsque cette tranche de glace (Ti) descendra, elle prendra la forme Ti′, et notre petit carré de glace adoptera la figure, bien connue de tous mes jeunes amis mathématiciens, qu'on appelle rhombe ou losange.

Voici maintenant la théorie exacte de cette modification de la matière. Lorsque le carré (Ti) est déformé et changé en losange (Ti′), la diagonale Ti du carré devient la diagonale Ti′ du losange, et la diagonale du losange est plus longue que celle du carré. Si la glace pouvait s'étirer librement comme de la mélasse, la première diagonale prendrait la même longueur que l'autre, mais la glace ne s'étire pas de cette manière. Elle subit une action de tirage, se rompt transversalement à angles droits de la ligne de tension Ti′ et forme une crevasse ou vide qui, au lieu de s'arrêter en bas, s'arrête en haut, ce qui vous montre que le mouvement du glacier est exactement l'inverse de ce que vous aviez supposé.

Je vais vous signaler quelques exemples de crevassement violent. Vous avez vu la véritable origine mécanique de ces crevasses : elles sont dues à la forte tension qu'impriment au glacier les différents mouvements de ses parties. Lorsque le crevassement est violent et lorsque le glacier est poussé dans des directions contraires, la crevasse est convertie en tours et en pics de glace les plus fantastiques. Vous avez entendu parler de ces crevasses qui sont connues à Chamouni et ailleurs sous le nom d'*aiguilles*.

Nous passons maintenant à un résultat final des glaciers. Il existe un glacier où j'ai passé deux mois chaque année de ma vie, c'est le grand glacier Aletch; en un certain endroit et à une époque de son histoire, il se contournait et descendait jusqu'à une vallée latérale. En ce moment, il ne remplit plus que la grande vallée tronc. Le glacier s'est retiré de cette vallée latérale et a laissé à sa place un petit lac appelé Margelin See, l'une des parties les plus pittoresques des Alpes, et l'on voit flotter sur ce lac de petits blocs de glace que la neige rend tout à fait blancs; ce sont, à tous égards, de vrais monticules ou bancs de glace, des *icebergs*. Les glaciers du Groënland descendent jusqu'à l'Océan, et les extrémités de ces glaciers, qui se brisent en grosses masses se détachent et vont flotter sur la mer; ces icebergs constituent quelques-uns des dangers qu'offre l'Atlantique septentrional. Il en est un qui a fait échouer dernièrement un navire, et il venait de ces glaciers du nord. C'était un morceau de ces glaciers du Groënland, qui s'était détaché et qui avait été expédié vers l'Océan; cet iceberg était analogue à ces petites masses de glace que les glaciers suisses fournissent à la Margelin See.

Il me faut maintenant quitter cette matière et passer à un autre sujet.

Nous avons à considérer cette atmosphère et les propriétés physiques de cet air qui a soutenu, dans leur long trajet, le poids de tous nos glaciers et de toutes nos rivières. Il est un fait constamment observé, c'est que lorsque s'accomplit un grand progrès dans la science, il survient toujours une agitation et une fermentation générales de l'esprit scientifique qui durent d'abord quelque temps; puis des individualités naissent, pour ainsi dire, à intervalles, de cette fermentation générale, qui émettent le principe, la loi ou la raison quelconque de ce qui préoccupait le monde pendant cette incubation intellectuelle. Et c'est ainsi que cela se passait, il y a trois cents ans, relativement à la question de notre atmosphère. On ignorait que l'atmosphère eût du poids. Deux grands hommes, Galilée et Descartes, le soupçonnaient fort, mais la démonstration n'en fut pas clairement faite de leur temps, et lorsqu'on songe aux connaissances qui sont aujourd'hui à la portée de tous les jeunes garçons et de toutes les jeunes filles, on trouve étrange que ces connaissances soient restées cachées à ces hommes vraiment grands de l'antiquité, à ces hommes de la plus haute intelligence. Nous avons donc à nous occuper des résultats qu'ils auraient bien voulu connaître et qui nous sont maintenant tout à fait familiers.

Descartes admettait que l'air était pesant. Le poids de l'air qui remplit la salle dans laquelle

nous sommes réunis, à combien l'estimez-vous? Vous me direz peut-être qu'il est de quelques livres; mais le poids de 13 pieds cubes est d'une livre environ. Il y a peut-être ici, dans cette salle, 80,000 pieds cubes d'air; et, si l'on fait le calcul, on voit que cet air pèse en ce moment quelque chose comme trois tonnes (3,047 kilogrammes). Vous ne vous attendiez peut-être pas à cela. Or, l'air que nous avons ici est surmonté de toute l'atmosphère qui est au-dessus de nous. Les uns donnent à cette atmosphère une certaine hauteur, les autres, une autre; mais il y a plusieurs raisons pour lui fixer une hauteur limitée. Quelques-uns donnent à cette hauteur une valeur de 80,465^{m}.75; d'autres, de 160,932 mètres; d'autres enfin, de 321,864 mètres; mais, dans tous les cas, et quelle que soit cette hauteur, nous supportons le poids de toute cette atmosphère.

En ce moment, le poids entier de l'atmosphère presse sur mon corps, et j'ajoute que cette pression ne s'exerce pas seulement sur ma tête, qui a à porter tout le poids de l'atmosphère située au-dessus d'elle, mais qu'elle s'exerce autant et de même sur mes côtés; de sorte que, lorsqu'on calcule la pression exercée sur le corps humain, on doit prendre le nombre de pouces carrés sur la surface entière du corps humain et déterminer la pression pour chaque pouce carré (0^{mc}.00064). Quelle est cette pression? Cette pression sur chaque pouce carré est exactement égale au poids de cette barre de plomb qui a tout juste 1 pouce (0^{mc}.025) d'épaisseur, et 1 yard (0^{m}.914) de hauteur. Mais comment pouvez-vous supporter le poids d'une telle masse de plomb qui entoure votre corps? Et quelle est, en somme, la valeur de ce poids? Il s'élève à une pression qui n'est pas moindre de 6^{kgr}.947. Chaque homme ici supporte une pression de cette valeur, — une pression de 6^{kgr}.347 sur chaque pouce carré (0^{mc}.00064) de son corps. La raison pour laquelle nous ne sommes pas écrasés par cette pression, c'est que les liquides de nos corps sont presque incompressibles. Ils jouissent de la même propriété que l'eau, et l'air qui se trouve dans l'intérieur de nos corps est justement aussi comprimé que celui de l'extérieur, de façon que la réaction intérieure contrebalance celle du dehors et qu'il nous est ainsi permis d'exister, sans aucune réelle difficulté, dans ces conditions. Eh bien! toutes choses marchaient ainsi lorsqu'un jour, dit-on, des jardiniers de Florence eurent besoin de moyens pour arroser leurs jardins; ils vinrent trouver Galilée et lui dirent que l'eau refusait de monter dans leur pompe au-dessus d'un certain niveau. Je ne saurais garantir la parfaite exactitude de cette histoire, mais je crois qu'elle doit être vraie. C'est un point digne de remarque, que les grandes inventions se manifestent quelquefois avant qu'on connaisse les raisons de les expliquer. C'est de cette façon qu'a été inventée la poudre. Le désir qu'avait l'homme de pouvoir tuer son semblable était si ardent et si fort qu'il a été le puissant motif qui a poussé cet homme à choisir les constituants de la poudre dans leurs proportions convenables sans qu'il connût un iota de la chimie du composé. Le chimiste est venu ensuite, et ce n'est que plus tard qu'il a expliqué que ces inventeurs étaient corrects et que les proportions étaient remarquablement justes. C'est ainsi, comme je l'ai dit, que de grandes inventions sont faites avant qu'on en connaisse les raisons scientifiques. Et c'est ce qui est arrivé pour la découverte de la pompe.

Eh bien! ces jardiniers de Florence vinrent trouver Galilée et lui dirent :

« Nous avons besoin que l'eau de notre pompe s élève à 15 où 18 mètres, et nous trouvons qu'elle ne peut pas dépasser une hauteur de 10^{m}.3 environ. »

A cette époque, quelle explication donnait-on de la pompe? Aucune. Il est étonnant comme les dires d'un grand homme peuvent égarer le monde, et cela, non pas pendant une génération ou un siècle, mais pendant des centaines d'années. Et c'était le cas d'Aristote. Il avait donné une explication, ou son école, du moins, avait donné une explication du pourquoi l'eau montait dans une pompe.

La pompe, comme vous le savez, est un cylindre auquel est adaptée une soupape, et dans lequel se meut un piston. Or, si je soulève ce piston, il laisse derrière lui ce qu'on appelle un vide, c'est-à-dire un espace dans lequel il n'y a pas d'air; et, d'après Aristote, la nature ayant horreur du vide, cet espace inoccupé ne pouvait exister, et l'eau montait pour le remplir. Galilée, aigri par les persécutions que le monde lui avait fait subir, ergarda les jardiniers et leur répondit brusquement : « Il est de toute évidence que la

nature n'a pas horreur du vide au-delà de 9 à 10 mètres de hauteur. » Toutefois, le problème ne fut pas résolu par Galilée, il passa dans les mains de son illustre élève, Torricelli. Celui-ci raisonnait de la manière suivante : « L'atmosphère a du poids. Voici un vase contenant de l'eau, l'atmosphère presse sur cette eau, et si j'enlève l'atmosphère, au moyen de ma pompe, et fais disparaître ainsi sa pression au-dessus de l'eau, la pression du dehors fera monter l'eau. »

Et comment s'y prit-il pour montrer cela? Il lui vint une idée. C'était seulement une idée, ne l'oubliez pas, et c'est par là que les hommes de science font des progrès. Ils recueillent de toutes parts les connaissances qui prédominent dans leur temps, et se demandent quelles conséquences ils en peuvent déduire; Torricelli vit l'explication du phénomène avec l'œil de son esprit avant que de la voir avec l'œil de son corps. Il se dit : « Si j'enlève la pression atmosphérique de l'intérieur de ma pompe, la pression extérieure forcera l'eau à monter; et cette colonne de $10^m.3$ que les jardiniers florentins soulevaient au moyen de leur pompe correspond à la pression extérieure de l'atmosphère. Les $10^m.3$ d'eau tiennent en équilibre le poids de toute l'atmosphère. » C'était là sa conjecture, mais il ne se contenta pas de cette explication. Il ajouta : « Si ma raison est exacte — s'il est vrai que $10^m.3$ d'eau liquide tiennent en équilibre la pression ou le poids de l'atmosphère — je dois, alors, en prenant un liquide plus lourd que l'eau, avoir une colonne soulevée d'une moindre hauteur. Le poids de l'atmosphère, étant une chose constante, soulèvera une colonne plus courte de mercure, ce corps étant treize fois plus lourd que l'eau. Si j'emploie, donc, du mercure en place d'eau, au lieu d'avoir une colonne soutenue de $10^m.3$ d'eau, je n'en aurai plus qu'une de 76 centimètres de mercure. »

Je ne connais pas, dans le cours de la science, d'expérience qui ait été suivie avec plus de passion et d'intérêt que cette expérience de Torricelli. Voici sa description. Il remplit de mercure un long tube en verre, fermé par un bout (C D, Fig. 36). Il posa un doigt, comme je le fais, sur l'extrémité ouverte du tube, et retourna celui-ci entièrement. Il plaça l'extrémité fermée par le doigt sous la surface d'une certaine quantité de mercure contenue dans un vase, et retira son doigt. Vous saisissez les conditions de l'expérience. Si la pression de l'atmosphère peut supporter la totalité de cette colonne, le tube restera plein; mais si elle ne peut soutenir que 76 centimètres, comme le supposait Torricelli, le mercure descendra dans le tube. Il ne descendra pas tout à fait, mais s'arrêtera à un certain point et nous aurons une colonne de mercure qui contrebalancera exactement le poids de l'atmosphère. Et c'est ce qui arrive, comme l'avait vu d'avance Torricelli avec les yeux de son intelligence, le mercure descend jusqu'à ce qu'il atteigne le point A, et la colonne de mercure A C (Fig. 36), a 76 centimètres environ de longueur.

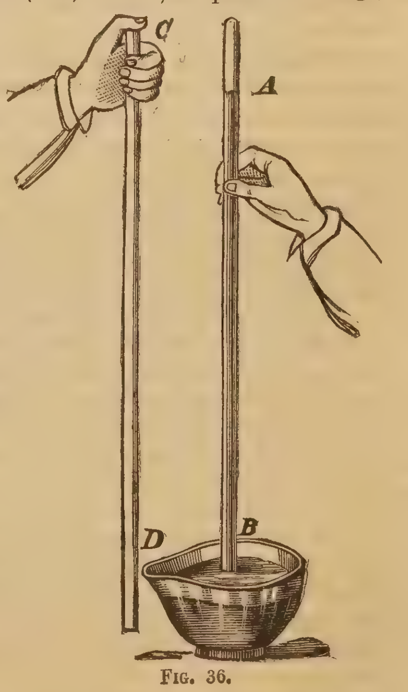


Fig. 36.

Si je prends un tube rempli d'eau au lieu de mercure, je remarquerai qu'en renversant le tube la colonne ne subit aucune dépression. Le tube restera plein parce que le poids de l'atmosphère est tout à fait suffisant pour le maintenir plein. Je renverse un tube d'eau sur un vase rempli d'eau de la même manière que je l'ai fait avec le tube de mercure, et je retire ma main; le tube reste plein comme je l'avais dit d'avance. Voilà donc cette célèbre expérience de Torricelli sur laquelle sont basés nos baromètres actuels.

Mais l'hypothèse de Torricelli fut bientôt suivie d'une autre expérience très-judicieuse. Un grand homme de cette époque, l'illustre Pascal, écrivit à son beau-frère, M. Perrier, pour lui proposer de vérifier expérimentalement la proposition de Torricelli. Il ne doutait

pas de l'exactitude du résultat, mais, en qualité de philosophe, il se croyait obligé à une vérification par tous les moyens possibles; car à l'époque dont je parle il y avait division entre l'esprit philosophique qui a conquis de nos jours une si grande suprématie dans le monde, et le vieil esprit Aristotelien qui expliquait ces phénomènes d'une façon si extra-ordinaire et si peu scientifique. C'est pour cela que ces expériences proposées par Pascal avaient une valeur supérieure, en raison du conflit qui existait alors entre l'ère de l'investigation scientifique et celle de la spéculation sans fondement qui avait précédé. Pascal écrivit à son beau-frère qu'il désirait qu'il fît une expérience sur une montagne renommée d'Auvergne, « car, disait-il, s'il est vrai que la hauteur d'une colonne de mercure est due à la pression de l'atmosphère, cette colonne devra diminuer à mesure que nous nous élèverons dans l'atmosphère. La colonne de mercure soutenue au sommet de la montagne devra avoir une hauteur moindre que la colonne supportée au niveau de la mer. » Les remarques de Pascal à cette époque étaient très-vives et même très-sarcastiques, parce qu'elles étaient faites, il ne faut pas l'oublier, en pleine controverse entre la nouvelle et la précédente philosophie. Pascal écrivait donc à son beau-frère : « Si, comme je le pense, la hauteur du vif argent est moindre en haut qu'en bas de la montagne (ce que j'ai toutes raisons de croire, malgré ceux qui ont une opinion différente) », c'est-à-dire les philosophes précédents, — « il s'ensuivra que la pesanteur ou pression de l'air est la cause de cette suspension, puisque, certainement il y a plus d'air qui pèse sur le pied de la montagne que sur son sommet, tandis qu'on ne saurait dire que la nature abhorre le vide en un lieu plus qu'en l'autre. » M. Perrier fit l'expérience et trouva, comme Pascal l'avait prédit, que le mercure descendait à mesure qu'on montait la montagne, et qu'à mesure qu'on la descendait la colonne montait à cause de l'augmentation de pression de l'atmosphère.

Je dirai un ou deux mots relativement au grand pas qui a été fait ensuite dans cette voie. Ce grand évènement fut réalisé par cet ancien grand homme que le plus grand nombre de mes auditeurs connaît justement, Otto von Guerike, bourgmestre de la ville de Magdebourg, en Prusse. Cet Otto von Guericke qui fut le premier à créer la machine électrique avec une boule de soufre qu'il frottait dans ses mains, imagina un moyen d'épuiser l'air, ou de retirer l'air d'un corps. L'instrument original qu'il inventa dans ce but est encore religieusement conservé dans la ville de Berlin.

Je vais vous donner un autre exemple de la pesanteur de l'air. Voici un très-fort cylindre en étain; je vais extraire l'air contenu dans l'intérieur de ce cylindre, et vous verrez que lorsque la pression intérieure sera retirée, celle de l'air extérieur écrasera le récipient. On fait l'expérience et vous voyez que lorsqu'on a, après très-peu de temps, enlevé l'air de l'intérieur du cylindre en étain, les parois de celui-ci s'aplatissent aussitôt.

Je porterai, maintenant, votre attention sur une expérience qui se rapporte au résultat obtenu par les jardiniers de Florence. Voici devant vous un tube de $1^{m}.50$ de long, — la pression de l'atmosphère élève l'eau dans ce tube de façon qu'il est rempli du liquide, bien que la même pression ne soit pas capable de supporter une colonne de mercure d'une pareille hauteur. Ce tube est prolongé au moyen d'un autre tube jusqu'à la base du bâtiment, de telle sorte qu'il y a entre le sommet, du tube en verre, et la base de l'édifice une distance de 10 mètres. Nous enlevons l'air de l'intérieur du tube, et la pression de l'atmosphère sur la surface du liquide contenu dans le bassin où se termine en bas le tube, force le liquide à monter dans ce tube à mesure qu'on fait le vide. L'eau atteint un certain point, et puis, suivant le résultat annoncé par Galilée, elle ne s'élève pas au-dessus de cette limite. Le point qu'elle atteint est celui où la pression de l'atmosphère sur le bassin en bas est exactement égale au poids de la colonne d'eau qu'on soulève.

L'ACIDE SALICYLIQUE

Examen du rapport du docteur Dubrisay fait au nom du Comité consultatif d'hygiène.

Par E. Robinet.

On nous remet le Mémoire suivant dû à l'étude consciencieuse de M. Robinet, le fils de feu Robinet membre de l'Académie de médecine, et l'un de nos plus anciens abonnés. M. Robinet, d'Epernay, est un chimiste exercé et d'une compétence indéniable dans la question. Nous imprimons donc avec confiance le travail de ce praticien recommandable.

Dr Q.

Je viens de lire le rapport du Comité consultatif d'hygiène sur la question de l'acide salicylique. Cette lecture m'a, je dois le dire, laissé sous une impression pénible, car, au lieu d'y voir une étude scientifique exposant les faits, avec les preuves à l'appui, je n'ai trouvé qu'un réquisitoire, une œuvre de passion tout à fait regrettable de la part d'un corps savant dont la parole doit avoir la prétention d'être écoutée de tous avec respect.

Il est assurément facile de condamner des adversaires en niant ce qu'ils affirment, mais alors il est indispensable de justifier ce que l'on avance soi-même, et j'ai le regret de constater que le rapporteur du Comité, M. le docteur Dubrisay, s'est borné à nier l'exactitude des travaux antérieurs, sans donner à la place l'exposé d'aucune étude qui lui soit personnelle.

On peut, en effet, demander quels sont les travaux, qu'il a faits lui-même, qui lui permettent de traiter avec dédain ceux qu'ont publiés ses devanciers. Je crois avoir été le premier en France, qui se soit occupé de cette question. J'ai étudié directement, à l'aide du microscope, l'action de l'acide salicylique sur les ferments. Mes travaux ont été publiés dans des recueils et des journaux scientifiques et ont fait l'objet, en 1877 et en 1880, de communications à l'Académie des sciences. Il n'est pas venu à ma connaissance qu'aucune observation ait révoqué en doute l'exactitude de mes expériences et contesté la vérité des faits scientifiques que j'ai mis en lumière à l'occasion de l'action de l'acide salicylique sur les fermentations. Lorsque j'ai pris connaissance de la circulaire ministérielle du 7 février, dans laquelle il est parlé d'une étude approfondie de la question qui avait conduit le Comité d'hygiène à se former une opinion diamétralement opposée à la mienne, je n'ai pu me défendre d'éprouver une certaine anxiété. Pendant une carrière déjà longue, j'ai été assez souvent en relations avec des savants illustres pour apprécier toute la conscience qu'ils apportent à se contrôler eux-mêmes, avant de livrer au public les conclusions de leurs travaux. La recherche de la vérité est la passion de l'homme d'étude. Il n'est pas pour lui d'humiliation plus grande que celle d'être pris en flagrant délit d'erreur.

Ce sentiment m'a toujours porté à respecter mes adversaires, parce que j'ai toujours cru que leurs convictions étaient sincères et reposaient sur des bases sérieuses. J'attendais donc, avec impatience, la publication des travaux du Comité consultatif d'hygiène, espérant y trouver des faits nouveaux, des observations originales qui me révèleraient des réactions ou des phénomèmes différents de ceux que j'avais observés.

Ma confiance dans mes études antérieures n'était pas ébranlée, car, tout autour de moi, les preuves abondent en faveur de la vérité de ce que j'avais avancé, mais j'éprouvais les sensations d'un danger inconnu contre lequel il me faudrait lutter.

La lecture de l'œuvre du docteur Dubrisay m'a causé une déception d'autant plus complète que d'avance je me la représentais comme un monument scientifique, digne du corps

institué pour éclairer l'administration supérieure sur les grandes questions qui intéressent l'hygiène publique de la France

Au lieu d'un travail sérieux je n'ai trouvé qu'une longue suite d'affirmations entachées d'erreurs et dont le rapporteur ne paraît même pas préoccupé de démontrer le bien fondé.

Quand il cite les opinions contraires à la sienne, il ajoute qu'elles sont fausses et ne juge pas nécessaire de dire pourquoi.

Mais par contre, s'il trouve un argument convenable pour sa thèse, il l'adopte sans se donner la peine de le contrôler; c'est ainsi qu'il accepte les yeux fermés les résultats des analyses du laboratoire municipal, sans même avoir la pensée de vérifier si les méthodes qui ont fourni ces résultats sont dignes de la confiance qu'il n'hésite pas à leur accorder.

Je n'ai pas la pensée de reprocher au rapporteur de n'avoir pas fait les expériences lui-même, ou de ne les avoir pas suivies; il est médecin et, tout en ayant les notions de chimie que l'on acquiert dans les écoles, il lui est permis d'ignorer bon nombre de méthodes analytiques. Mais, quand on a, comme lui, la responsabilité de l'étude d'une question considérable, on a le devoir de ne pas se prononcer à la légère, et ce devoir, je crois pouvoir dire qu'il y a manqué.

Le Ministre a cru consulter le Comité d'hygiène qui renferme dans son sein des savants éminents. Le Comité a confié l'etude à un collègue honoré, comme étant son médecin, de la confiance du Ministre; le collègue en question a eu confiance dans le chimiste de la Préfecture, trop confiant dans sa méthode d'analyse, et, en fin de compte, la conviction du Comité et celle du Ministre qui en est la conséquence reposent sur une analyse inexacte.

Les commerçants sont ruinés, les Chambres de commerce, les députés, les sénateurs réclament, demandent une contre-enquête; on la leur refuse, mais on nomme le rapporteur chevalier de la Légion d'honneur. N'est-ce pas prouver à tous que l'administration est infaillible? Les réclamations qui se sont produites de toutes parts, à la suite de la circulaire du 7 février auraient dû, cependant, par leur nombre et leur importance, éveiller l'attention des conseillers du Ministre et leur faire concevoir quelques doutes au sujet de l'exactitude de l'analyse de la Préfecture de police; ces doutes, ils auraient pu les lever facilement. Ils n'avaient qu'à se faire apporter dans leur cabinet une douzaine de bouteilles de vin de crus différents et non salicylés, et, en leur présence, ils les auraient fait salicyler à des doses diverses que, seuls, ils auraient connues. Puis ils auraient fait envoyer par un tiers lesdites bouteilles au laboratoire municipal en demandant le dosage de l'acide salicylique.

Voilà ce qu'aurait pu faire un particulier, mais pour un corps constitué la chose est trop simple, elle n'est pas à sa portée, et le fait n'est peut être pas prévu par les règlements. N'est-ce pas plus commode de se dire : Si M. X... n'était pas un chimiste éminent, il ne serait pas à la tête du laboratoire municipal. Si M. Z... n'était pas un docteur éminent, il n'aurait pas été appelé à faire partie du Comité d'hygiène. Donc, ils ont raison et le Ministre aussi et il est évident que l'importun qui réclame est dans son tort.

Le Conseil d'hygiène d'Algérie avait été saisi de la question, mais le rapporteur, dans sa droiture, reconnaissant qu'il ne la connaissait pas, a évité de donner un avis; il y avait là une leçon de prudence dont le rapporteur du Comité de Paris aurait peut-être dû faire son profit; il a préféré agir à la façon des gens de qualité de Molière qui possèdent le privilége de parler de tout, sans avoir rien appris. Puisque son travail a été pris au sérieux en haut lieu, j'en discuterai sérieusement les points qui sont de ma compétence par égard pour le public intéressé à la question.

Le rapporteur, après avoir cité les noms de Tichborn, de Kolbe et de Southby, qui affirment la propriété antifermentescible de l'acide salicylique, fait ses réserves au sujet de cette propriété, disant qu'elle dépend des doses et des conditions d'emploi. Mais ce sont précisément les travaux de Kolbe et de Southby qui définissent, avec les preuves à l'appui, les conditions qui mettent en évidence les propriétés antiseptiques que le rapporteur

semble vouloir contester. Dès lors pourquoi ne pas citer ces travaux en indiquant pourquoi le rapporteur ne les juge pas dignes de sa confiance ?

Un peu plus loin, il cite les succès obtenus dans la voie de la conservation des substances alimentaires; il constate que la pratique du salicylage se généralise rapidement et qu'elle n'a pas jusqu'ici présenté d'inconvénients. Puis, l'absence d'inconvénients bien établie, il ajoute qu'il n'est que temps d'arrêter les progrès du mal par des mesures énergiques.

O logique, voile-toi la face !

Il cite le dire des défenseurs de l'acide salicylique qui affirment que l'usage des aliments salicylés n'a produit aucun trouble dans la santé publique et il déclare ces assertions absolument fausses et s'offre à le démontrer pièces en mains. Vous croyez peut-être qu'il va produire une longue liste de gens indisposés à la suite d'absorption d'aliments salicylés? pas du tout, il n'y en a pas un seul; ce qu'il vous montre, c'est une série d'expériences exécutées au laboratoire municipal sur des échantillons de denrées salicylées, et de ces expériences il semblerait résulter que les doses employées en réalité sont infiniment supérieures à celles indiquées.

Mais alors, puisqu'il n'y a pas eu d'accident, ne faudrait-il pas conclure que l'acide salicylique, même à haute dose, est inoffensif ? Cela paraîtrait tout naturel; eh bien, tout au contraire, le rapporteur en déduit cette conséquence imprévue que l'acide salicylique à dose antiseptique est un toxique, et qu'à dose non toxique il ne conserve ni aliments ni boissons.

Une fois lancé dans la voie des affirmations, le Rapporteur ne s'arrête plus. S'il parle des applications que depuis cinq ans la médecine vétérinaire (1) a faites avec succès de l'acide salicylique, pour le traitement de certaines affections, il se borne à déclarer *ex cathedra* les chiffres mensongers et les observations sans valeur. Il continue ensuite, et sans s'apercevoir qu'il établit une confusion complète entre l'emploi de l'acide salicylique à faibles doses pour conserver les aliments (2), et le traitement des maladies par le salicylate de soude, il conclut que l'acide salicylique est un médicament dangereux, dont l'administration doit être surveillée par le médecin, et il formule cette conclusion sans avoir pu citer un seul cas d'accident imputable à l'usage d'aliments salicylés, même à des doses que, d'après le chimiste de la Préfecture, il a tout lieu de croire exagérées.

En vérité, M. le docteur Dubrisay doit se féliciter d'être bien vu du Ministre et son exemple nous montre une fois de plus que :

L'amitié d'un grand homme est un bienfait des dieux.

Abordant ensuite un ordre d'idées tout différent, le rapporteur parle, sur la foi d'observations attribuées au docteur Jervet et à un vétérinaire de New-York, de propriétés antiaphrodisiaques de l'acide salicylique, mais il avoue qu'en allant aux renseignements on n'a rien pu trouver qui confirmât cette supposition. Il reconnaît que dans sa clientèle et dans celle de ses collègues il n'a rien observé de semblable, puis, citant une expérience qu'il a faites sur des lapins, il déclare qu'il n'a pas la prétention d'en tirer aucune conclu-

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1880, p. 1222.

(2) M. Dubrisay a cru devoir, dans cette partie de son Rapport, citer cette phrase du *Moniteur scientifique*, en renvoyant à un numéro où elle ne se trouve pas, ce qui empêchera de vérifier qu'elle a été tronquée. Voici cette citation (voir novembre 1880, p. 1225) :

« En effet, une chasse à l'acide salicylique, qui ne s'explique pas, est organisée par des chimistes sans ouvrage. Des dix-millièmes (la dose recommandée ne dépasse pas 10 à 12 grammes par hectolitre) de ce préservatif bienfaisant sont recherchés dans le vin, dans la bière, et dénoncés impitoyablement. Au lieu de boissons saines, on préfère, sans doute, nous voir boire des vins filants et de la bière pourrie. »

M. Dubrisay a supprimé dans sa citation ce qui est entre parenthèses, c'est-à-dire la dose indiquée et qui est *réelle*. Puis, après cette citation tronquée, il ajoute aussitôt :

« Devant ces chiffres mensongers, » et il les supprime. Il est vrai qu'il a fait aussi une confusion entre l'acide salicylique et le salicylate de soude. C'est triste pour un Rapport officiel. Dr Q.

sion. N'est-ce pas là jouer de malheur que le seul travail personnel de M. le Rapporteur, et à sa portée, soit tel précisément que, de son aveu même, on n'en puisse rien conclure?

Oubliant alors complètement le caractère impartial que doit conserver un expert consulté sur une question, le rapporteur constate que son œuvre d'accusation n'est pas terminée, et il s'en prend à la fabrication des vins de raisins secs.

Que M. le Rapporteur me permette de lui dire qu'au point de vue hygiénique le vin de raisins secs n'a jamais été considéré comme une boisson malsaine. Il reproche aux fabricants d'ajouter au raisin sec des poires, des pommes, des prunelles, voire même du glucose, et de faire subir à tout cela une fermentation alcoolique.

Assurément, au point de vue du goût que peut avoir cette boisson artificielle, je plains les pauvres gens qui sont réduits à la consommer faute de pouvoir acheter du vin naturel, mais, au point de vue de la santé, bien des médecins qui, tout en n'étant pas du Comité d'hygiène, ne sont pas sans valeur, m'ont affirmé qu'une boisson fermentée faite avec un mélange de fruits divers ne devait pas, à cause ne cela, être regardée comme malsaine. Il est très-regrettable, assurément, que tout le monde ne puisse pas boire du bon vin, mais, dans l'état actuel de la viticulture française, je crois que ceux qui ont introduit en France la fabrication des boissons en question ont rendu aux classes nécessiteuses un véritable service.

Je terminerai cet examen déjà trop long par quelques observations sur les analyses exécutées au laboratoire municipal de la ville de Paris, analyses qui ont servi de base au travail du docteur Dubrisay.

A l'occasion d'un procès récent, perdu par la Préfecture, j'ai été appelé à donner mon avis sur les méthodes d'analyse employées dans ce laboratoire, et j'ai montré que ces méthodes sont inexactes et conduisent à des résultats absolument faux. J'ai prouvé que l'application de cette méthode conduit à des dosages exagérés dans le rapport de 15 à 1 et même plus.

M. Dubrisay, adoptant sans contrôle les chiffres de la Préfecture, déclare que des vins salicylés à 1gr.60 par litre sont entrés en fermentation après dix jours dans des flacons bien bouchés. Qu'il me permette de lui dire qu'il s'est trompé et que le fait qu'il affirme est absolument inexact. J'offre d'en faire la preuve devant lui pour former sa conviction, car la mienne est faite depuis longtemps.

Mes premières études sur le salicylage des vins datent de 1874. Depuis 1875 je les ai poursuivies chaque année. Je possède à mon laboratoire de nombreux échantillons de vins et de moûts salicylés dans les années 1875 et suivantes à des doses variant depuis 5 centigrammes jusqu'à 50 centigrammes par litre. La température de la pièce est très-variable et dépasse quelquefois 20 degrés. Cette circonstance est éminemment mauvaise pour la conservation des vins; malgré cela, aucun moût salicylé à 50 centigrammes n'a jamais fermenté.

Voilà ce qui me permet d'être aussi affirmatif quand je dis, toute méthode d'analyse à part, qu'on s'est trompé grossièrement quand on a dit qu'il fallait 2 grammes et même plus d'acide salicylique par litre pour assurer la conservation du vin.

Parmi les études que j'ai faites sur l'emploi de l'acide salicylique, je rappellerai ici une des dernières qui avait pour but de rechercher dans quelle mesure le bois des tonneaux pouvait absorber l'acide salicylique. Dans de grands bocaux en verre, de la contenance de 10 litres, j'ai mis 9 litres de vin dosé à 0gr.25, 0gr.50 et 1 gramme d'acide salicylique par litre. Pour remplacer le bois des fûts, j'ai mis dans ces mêmes bocaux des fragments de douves de futailles ayant déjà servi. Un mois après, l'analyse m'a montré une diminution dans la proportion d'acide. Deux mois après la moitié avait disparu.

J'ai alors soumis le bois à l'analyse, et il m'a été facile d'y reconnaître la présence en quantité notable de l'acide salicylique.

Ce fait a une importance capitale. Il explique certains insuccès obtenus avec des vins salicylés à doses très-faibles et gardés en fûts.

En même temps qu'une partie de l'acide salicylique est absorbée par le bois, une

autre partie est entraînée par les dépôts qui se forment toujours dans un vin en repos. Je l'ai constaté directement par l'analyse comparative de la lie et du vin clair qui était au-dessus.

Je crois avoir passé en revue les points principaux du rapport du Comité d'hygiène. La question médicale échappe à ma compétence, mais elle me paraît résolue par les avis nombreux des sommités médicales qui ont affirmé qu'aux doses nécessaires pour assurer la conservation des substances alimentaires, l'acide salicylique ne pouvait exercer sur l'économie aucune action nuisible. Je ne doute pas que les médecins éminents qui siégent depuis longtemps au Conseil d'hygiène n'eussent été du même avis, s'ils n'avaient pas été induits en erreur par les dosages exagérés du laboratoire municipal et par la théorie absolument fantaisiste du salicylage à outrance et répété par chacun des intermédiaires. On a parlé des ferments engourdis momentanément par l'acide salicylique et qui se réveillent ensuite. Ce sont là des fictions poétiques qui peuvent aller de pair avec le conte de la Belle au Bois dormant dont on nous berçait dans notre enfance. Que ceux qui croient aux ferments engourdis se donnent la peine d'examiner au microscope un liquide en fermentation et ce même liquide additionné d'acide salicylique, ils verront ce que deviennent les ferments en présence d'un antiseptique.

En résumé, la lecture attentive du rapport présenté au nom du Comité d'hygiène montre que ce Comité d'hygiène a été induit en erreur par des analyses fausses que le rapporteur n'a pas pris la peine de vérifier comme il aurait dû le faire. Tout son travail est, comme il le dit lui-même, un tissu d'accusations, mais ces accusations ne reposent sur aucune base sérieuse.

Quant aux motifs réels de ces attaques passionnées, en les cherchant en dehors de tout intérêt privé, peut-être trouverait-on quelque indice dans le reproche qui est fait à l'acide salicylique de faire du tort au Trésor en facilitant l'importation en France des vins étrangers riches en matières sucrées. Il serait facile de démontrer au point de vue économique combien cette objection est peu fondée. Dans la situation faite au commerce des vins en France, par les ravages du phylloxera, nous avons tout intérêt à favoriser l'importation des vins étrangers et particulièrement de ceux qui, impropres à être consommés en nature, permettent par des coupages de tirer parti des vins légers que nous avons en grande quantité, et si des mesures prohibitives ou restrictives venaient à être prises contre l'importation des vins d'Orient, nous assisterions bientôt à la ruine inévitable du commerce des vins en France.

Telles sont les réflexions qui m'ont été inspirées par la lecture du rapport du Comité consultatif d'hygiène. Il me paraît impossible que le Ministre, mieux éclairé sur les véritables intérêts du pays, ne se décide pas à revenir sur une mesure que rien ne semble justifier.

Épernay, le 12 mai 1881.

Deux réponses et deux Notes communiquées par M. E. MAUMENÉ.

Lyon, 1er mai 1881.

Première réponse aux observations de Spencer Pickering, relatives au travail de Maumené sur l'action de l'acide sulfurique et du cuivre (1).

(Je prie le lecteur de considérer le retard de ma réponse comme uniquement dû au retard de l'information qui m'a été donnée par un ami. Je n'ai même pas eu le temps de répondre aussitôt cette information donnée.)

Le seul point digne d'attention dans le travail de S. Pickering est la négation formelle

(1) Voir ce Mémoire, *Moniteur scientifique*, juin 1879, p. 588 à 608.

de l'existence de l'oxygène dans les substances noires produites. — Je chercherais vainement l'explication d'une telle hardiesse dans les analyses de l'auteur; tout son Mémoire a pour but de prouver que ces substances noires présentent « une différence considérable « dans la structure compacte de l'enduit » pour « un petit changement dans la tempéra- « ture ou dans la pureté du métal ». — J'avoue n'avoir jamais remarqué cette différence et avoir toujours vu la matière brune primitive, très-pulvérulente et très-uniformément répandue dans le liquide rester pulvérulente et disséminée, même avec des changements notables dans la pureté du cuivre et surtout dans la température.

Ce qui est encore moins facile à comprendre, c'est la série d'imputations sans base sérieuse dont S. Pickering est vraiment prodigue.

1° Maumené dit que le sulfure obtenu est très-altérable à l'air (page 590), aussi employait-il pour le lavage et la dissication beaucoup de précautions que S. Pickering trouve « tout à fait inutiles ». — Je vois là, et tous les chimistes sérieux verront avec moi, une preuve absolue de l'absence complète, chez S. Pickering, du don de voir. — Comment ose-t-il émettre une assertion pareille? Ce serait à croire qu'il raconte des expériences *rêvées* et non exécutées. — J'ai encore quelques résidus : (il est vrai qu'ils ont plus de trente-trois ans); mais ils sont presque absolument transformés en sulfate et oxyde plus ou moins carbonaté. Est-il un fait mieux connu?

2° Maumené ne s'est pas aperçu « que la proportion de cuivre et de soufre ensemble « faisait invariablement plus de 100 pour 100 du résidu noir. » (P. 607.)

Je cherche où cela se trouve dans mon Mémoire.

3° « L'explication est cachée peut-être dans un passage inintelligible.... » (P. 607.)

Et S. Pickering, en lançant cette jolie bourde, donne lui-même le détail de l'explication; il répète ce que j'ai eu soin de dire, qu'il existait une matière insoluble dans les tournures de cuivre et que *j'ai tenu compte du fait*. — Ce n'est pas inintelligible.

Mais mon critique ajoute : « Comment? Il ne le dit pas. » — Non, sir Pickering, je ne le dis pas, parce que j'aurais cru vous faire injure en le disant — et je vous demande encore aujourd'hui de ne pas le dire. Ce serait vous juger trop..... distrait.

Vraiment, ce serait abuser de l'attention du lecteur que de l'entretenir plus longtemps d'observations dont la force est en raison inverse d'une puissance très-élevée de leur solennité.

S. Pickering bâtit des formules classiques, c'est-à-dire au hasard, et croit que « c'est arrivé, » je ne puis que le plaindre! Et si, pour se consoler, il se dit qu'il n'est pas seul, je me ferai un grand plaisir de le reconnaître. — S'il voulait *à tout prix* rencontrer la vérité, je pourrais l'engager à prendre connaissance de la théorie Maumené qui *explique* tous les détails dont il s'est occupé avec plus de zèle que de bonheur.—C'est la mode, et, même en chimie, suivre la mode lui semble peut-être le commencement de la sagesse. — Grand bien lui fasse!

E. Maumené.

Deuxième réponse a une observation de Brunner (1) relative aux acides hexépique et triéjique, obtenus par E. Maumené dans l'action du sucre et du permanganate de potasse.

Brunner dit n'avoir pu obtenir l'acide hexépique. Le précipité de plomb n'aurait donné qu'un mélange d'acides diédique (acétique), monédique (formique) et monhydraédique (oxalique).

Je ne puis que répéter ce que j'ai eu l'occasion de dire plus d'une fois : le *soin* avec lequel on a refusé à l'Académie, comme à la Société chimique, de publier mes travaux toutes les fois qu'ils contiennent un mot de ma théorie, est la grande cause des difficultés où me placent toutes les observations ultérieures.

Je connais peu d'actions aussi difficiles à bien étudier que celle dont il est maintenant

(1) Voir *Moniteur scientifique*, novembre 1879, p. 1,204.

question—et je regrette de n'avoir pu obtenir la publication de mes expériences : — l'acide hexépique donne des sels cristallisés quand on fait évaporer dans le vide, au-dessous de plus de 40 degrés, la solution de l'acide séparé par HS, neutralisée par la soude ou la potasse. — Lorsqu'on fait évaporer ces solutions au bain-marie, sous la pression de l'air, on ne peut éviter de voir les sels se colorer et devenir noirs. — Comment Brunner explique-t-il cette propriété, si le précipité ne renferme que les trois acides dont il parle? — La solution neutralisée par l'ammoniaque est encore plus altérable. — La solution traitée par la chaux donne un précipité cristallin *entièrement soluble dans l'eau bouillante*. Est-ce de l'oxalate?

L'acide hexépique existe aussi bien que l'hexénique dont j'ai fait la découverte et que Boutroux a reproduit, croyant le découvrir (toujours à cause du silence que l'on fait, sans vergogne, sur tous les travaux servant de preuve à ma théorie).

(*Comptes-rendus*, t. XCI, p. 331.)

Première Note sur la décomposition du cyanure de mercure et du cyanure d'argent

Communiquée à la séance du 18 avril et non insérée au *Compte rendu.*

Tout le monde sait que le cyanure de mercure, où le cyanogène joue, dit-on, le rôle d'un corps simple, est loin de se décomposer comme l'oxyde de mercure et de donner :

$$C^2Az.Hg = C^2Az + Hg.$$

Il reste dans la cornue un produit brun considéré comme $(C^2Ar)^x$ sans que personne ait pu donner jusqu'à présent la valeur de x. D'où vient ce produit?

La théorie générale donne :

$$M \quad n = \frac{100}{26} = 3.85 \quad \text{soit} \quad 4.00$$
$$4C^2Az + Hg = (C^2Az)^4Hg$$

3Hg devenus libres ne peuvent que se dégager.

L'expérience faite avec soin, au bain d'huile, donne des résultats absolument conformes. Jusqu'à 320 degrés rien ne se montre : alors commence à se dégager du mercure *sans la moindre trace de cyanogène*. Il faut placer le tube dans un bain de soudure des plombiers jusqu'à 400 degrés environ, le dégagement du mercure seul est produit; un peu plus haut, comme l'ont observé Troost et Hautefeuille (dans la vapeur de soufre) le $(C^2Az)^4.Hg^4$ détruit et donne du C^2Az en abondance.

La formule du paracyanogène est, en cette circonstance, $(C^2Az)^4$.

Il est facile de voir que le cyanure d'argent donne des résultats analogues et de les confirmer aussi par l'expérience.

$$M \quad n = \frac{108}{26} 4.15 \quad \text{soit} \quad 4.00.$$

L'argent, ne pouvant être vaporisé, reste mêlé avec le $(C^2Az)^4Ag$. — Du mercure trituré avec la matière refroidie à l'instant du dégagement des premières bulles de cyanogène, enlève 3Ag. On sait que l'acide azotique enlève aussi cet argent *libre* et que même après une attaque de la substance calcinée, on trouve dans cette dernière 40 pour 100 d'Ag. On peut avec de l'acide étendu de quatre fois son poids d'eau isoler $(C^2Az)^4Ag$ renfermant à très-peu près 50 pour 100 de métal.

Deuxième Note sur l'action de l'acide azotique et des métaux,

Communiquée à la séance du 18 avril et non insérée au *Compte rendu*

L'étain abandonné dans de l'acide très-étendu produit de l'azotate de protoxyde et de l'ammoniaque; on le sait depuis longtemps. Mais personne n'a donné de ces actions une équation exacte. Pour le prouver dans mon cours, j'ai fait faire l'expérience suivante :

On a pris $AzO^5(HO)^5$ = 99 dont le volume....... $\frac{99}{1.361}$ = 72.74.
et on a ajouté 5HO = 45 .... = 45
Ce qui donne pour l'acide étendu................. 117.74
Le volume de l'étain étant d'ailleurs $\frac{59}{7.34}$ = 8.04

L'action des deux corps doit être :

$$C \quad n = \frac{117.74}{8.04} = 14.65$$ soit seulement même 14 qui est un GRAND EXCÈS.

$$14Sn + AzO^5.(HO)^{10} = 8SnO + 6Sn + H^3Az + 7HO.$$

En d'autres termes, si l'on parvient à réaliser les deux couches infiniment minces, l'action donne uniquement du protoxyde d'étain et de l'ammoniaque.

Dans l'appareil gyrateur que j'ai fait connaître (Théorie générale, page 510), on peut se rapprocher de cette condition et, en effet, si l'on y met en mouvement très-rapide de la limaille ou grenaille d'étain et si l'on y fait arriver lentement l'acide ci-dessus indiqué l'ammoniaque se forme en grande quantité, mais retient assez d'acide pour être neutralisée presque en totalité. Toutefois, il se produit une énorme proportion de protoxyde d'étain reconnaissable aisément par tous ses caractères; jeté sur un filtre après décantation et bien exempt d'étain libre, il donne avec de l'acide azotique un vif dégagement de AzO^2 en passant de la nuance brune au blanc pur (SnO^2), et l'azotate d'ammoniaque décomposé par la potasse ne laisse déposer qu'une très-minime quantité de ce protoxyde.

La formation d'une si grande proportion d'oxyde d'étain libre est un fait nouveau et une preuve incontestable de la solidité de la théorie.

LE PROJET DE LOI DU CONSEIL D'ÉTAT SUR L'EXERCICE DE LA PHARMACIE

Nous nous étions rendu, sans le savoir, l'écho à peu près fidèle de la majorité des pharmaciens, en publiant les observations qu'on a pu lire dans notre dernier numéro dn mois de mai, page 495.

Voici, en effet, ce que nous lisons dans le *Répertoire de pharmacie* de Eug. Lebaigue, du mois de mai dernier : D^r^ Q.

Quatrième Assemblée générale de l'Association générale des Pharmaciens de France.

La quatrième Assemblée générale de l'*Association générale des Pharmaciens de France* a eu lieu, ainsi que nous en avons informé nos lecteurs, le mercredi 20 avril dernier, à une heure, dans l'une des salles de la mairie du 4^e^ arrondissement.

Le nombre des Sociétés locales qui se sont fait représenter était plus considérable que l'an dernier et, en outre, plusieurs Sociétés avaient envoyé un plus grand nombre de délégués. Cet empressement à assister à la réunion annuelle de l'Association s'explique facilement. Sur tous les points de la France, les pharmaciens ont compris que l'avenir de leur profession était compromis si le projet de loi adopté par le Conseil d'État recevait la sanction du pouvoir législatif ; sous le coup d'une légitime émotion, ils ont senti le besoin de se réunir. On savait que la Commission spéciale chargée de défendre devant les Pouvoirs publics le projet voté par l'Association générale, devait rendre compte de son mandat, et chacun avait le désir d'entendre les explications qui devaient être données par cette Commission. Enfin, ce qui avait encore plus d'importance, on avait l'intention de s'éclairer réciproquement et de fixer, d'un commun accord, la ligne de conduite qu'il conviendrait de suivre ultérieurement.

La séance a débuté par l'appel des délégués fait par M. Crinon.

Les Sociétés représentées étaient au nombre de trente-quatre, dont voici les noms :

1° *Société des pharmaciens de l'Aisne*, représentée par MM. Baudemant, George, Baudrez, Lebon, Rogé, Brancourt et Thiébaut.

2° *Société de pharmacie d'Alger*, représentée par M. Duroziez, de Paris.

3° *Union pharmaceutique de l'Aube*, représentée par MM. Bourgoin, Huguier et Roy.

4° *Société de prévoyance des pharmaciens de l'Aveyron*, représentée par M. Vidal, d'Écully.

5° *Société de pharmacie de Bordeaux*, représentée par M. Martin-Barbet.

6° *Société des pharmaciens des Bouches-du-Rhône*, représentée par M. Heckel.

7° *Société pharmaceutique de Boulogne-sur-Mer*, représentée par M. Berquier, de Provins.

8° *Association pharmaceutique du Centre*, représentée par M. Larbaud-Saint-Yorre.

9° *Société des pharmaciens de la Charente*, représentée par M. Crinon, de Paris.

10° *Société des pharmaciens de la Charente-Inférieure*, représentée par M. Roche fils.

11° *Société des pharmaciens du Cher*, représentée par MM. Boulé et Gauthier.

12° *Société de pharmacie de la Corrèze*, représentée par M. Eyssartier.

13° *Société des pharmaciens des Côtes-du-Nord*, représentée par M. Hélary.

14° *Société des pharmaciens des Deux-Sèvres*, représentée par MM. Limouzain et Barrion.

15° *Société de pharmacie de la Dordogne*, représentée par M. Kintzel.

16° *Société d'émulation et de prévoyance des pharmaciens de l'Est*, représentée par M. Vidal.

17° *Société des pharmaciens du Finistère*, représentée par M. Gadreau.

18° *Société de pharmacie du Gard*, représentée par M. A. Petit, de Paris.

19° *Société de pharmacie de la Haute-Vienne*, représentée par M. Teyssèdre.

20° *Société des pharmaciens de l'Hérault*, représentée par M. Rouvière, de Bédarieux.

21° *Société pharmaceutique de l'Indre*, représentée par MM. Cormier et Demazière.

22° *Société des pharmaciens du Loir-et-Cher*, représentée par M. Marsault.

23° *Société des pharmaciens du Loiret*, représentée par MM. Fouqueau et Cons.

24° *Société de pharmacie du Lot*, représentée par M. Cambornac.

25° *Cercle pharmaceutique de la Marne*, représenté par MM. Schneider et Masson.

26° *Société de pharmacie de Meurthe-et-Moselle*, représentée par M. Delcominète.

27° *Société de pharmacie de la Nièvre*, représentée par M. Provost-Comoy.

28° *Société de prévoyance et Chambre syndicale des pharmaciens de 1re classe de la Seine*, représentée par MM. Desnoix, Dethan, Blottière, Labélonye, Chassevant, Gendron, Vigier (Ferdinand), Crinon, Fumouze (Victor) et Monnier.

29° *Société des pharmaciens de Seine-et-Marne*, représentée par MM. Berquier, Blèreau, Bougarel et Bucaille.

30° *Société des pharmaciens de Seine-et-Oise*, représentée par MM. Rabot, Lecureur père, Belin, Caruelle, Delisle et Jarry.

31° *Association régionale des pharmaciens du Sud-Est*, représentée par M. Vidal, d'Écully.

32° *Association pharmaceutique de Toulon*, représentée par M. Crinon, de Paris.

33° *Société de pharmacie de Vaucluse*, représentée par M. Laval.

34° *Société des pharmaciens de la Vendée*, représentée par M. Bertault.

Après l'achèvement de l'appel des délégués, M. Em. Genevoix, Président, a prononcé une allocution dans laquelle il a parlé du projet de loi sorti récemment du Conseil d'État, et dans laquelle il a fait entrevoir les avantages qui résulteraient, pour le Corps pharmaceutique tout entier, d'un accord opéré au moyen de sacrifices réciproques.

Après l'examen des diverses propositions qui étaient portées à l'ordre du jour, M. Duroziez a pris la parole au nom de la Commission chargée de défendre, auprès des Pouvoirs publics, le projet de loi voté par l'Association générale, et il a indiqué à l'Assemblée les nombreuses démarches faites par cette Commission.

Après cette communication, il s'est produit dans l'Assemblée une certaine agitation ; les uns voulaient que l'on procédât à une nouvelle discussion de tous les articles du projet de loi ; d'autres, jugeant cette besogne inutile, puisqu'elle avait été faite une fois pour toutes, désiraient qu'on ne discutât que les quelques points sur lesquels il y a désaccord

entre les diverses fractions du corps pharmaceutique; d'autres, enfin, insistaient pour que la Commission demandât au Gouvernement de conserver dans ses cartons le projet de loi du Conseil d'État, projet qui, à leurs yeux, était plus dangereux pour la pharmacie que la loi de germinal.

Ces diverses motions paraissaient créer dans l'Assemblée une confusion, lorsque M. Capgrand se leva pour proposer l'adoption de la résolution suivante :

« Considérant que le projet de loi sur la police de la pharmacie et des professions acces-
« soires, qui a été adopté récemment par le Conseil d'État, porte atteinte à l'intérêt public,
« à la liberté du malade et à la dignité professionnelle, l'*Association générale des pharmaciens*
« *de France*, réunie en Assemblée générale, le 20 avril 1881, proteste énergiquement, à
« l'unanimité des membres présents, contre ce projet et charge la Commission spéciale
« précédemment nommée de faire auprès des Pouvoirs publics telles démarches qu'elle
« jugera nécessaires, soit pour obtenir le retrait dudit projet, soit pour le faire modifier
« de manière que les intérêts lésés soient sauvegardés. »

Chacun a compris immédiatement qu'il était nécessaire de voter cette résolution rédigée en termes précis et énergiques. Aussi, fut-elle adoptée sans opposition lorsque M. le Président la mit aux voix.

Nous parlions dans notre article du mois de mai dernier, page 495, des formules baroques que les médecins inscrivent dans leurs ordonnances, presque toujours illisibles et tellement difficiles à exécuter qu'un avis ministériel vient d'inviter MM. les docteurs à apprendre à écrire et à chiffrer en toutes lettres les substances vénéneuses ; il autorise aussi les pharmaciens à ne pas exécuter les formules qui laisseraient des craintes dans leur esprit.

Or, voici ce que nous lisons dans le *Petit Moniteur de la pharmacie* d'avril dernier :

« On dit que les médecins ne savent plus formuler ! Nous publions ci-dessous une ordonnance émanant d'un médecin, exécutée dans une pharmacie de Paris.

Bromure de sodium	0.50	centigrammes.
Iodure de sodium	0.30	—
Salicylate de soude	0.50	—
Gomme gutte	0.03	—
Jalap	0.02	—
Calomel	0.02	—
Arséniate de soude	0.03	—
Sulfate de quinine	0.20	—
Fleur de soufre	0.50	—
Térébenthine cuite	0.30	—
Extrait thébaïque	0.02	—
— d'aconit	0.02	—

Faire 6 pilules. »

Après avoir lu le singulier mélange ci-dessus, on se demandera si de pareils docteurs sont bien venus à refuser les services des pharmaciens spécialistes qui préparent pour eux des médicaments tout prêts, qu'ils sont libres, du reste, de ne pas employer, mais qu'ils ont tort de vouloir faire proscrire. Mais pourquoi ces mélanges bizarres? Le professeur Forget, de Strasbourg, l'a dit avec esprit, nous dit le docteur Paul Bert, dans un article qu'il vient d'écrire sur la méthode dosimétrique du docteur Burggræve.

« En associant une foule de substances, le praticien espère qu'une d'entre elles, au moins, atteindra le but. C'est ce que j'appelle familièrement une *décharge à mitraille*, dont quelques éclats pourront par hasard frapper l'ennemi, c'est-à-dire la maladie. »

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 18 avril. — Inscription microscopique des mouvements qui s'observent en physiologie; par M. Marey.

— Sur l'intégrale eulérienne de seconde espèce. Note de M. Gyldèn.

— Sur la surface de Kummer à seize points singuliers. Note de M. J. Brioschi.

— De l'action de la chaleur sur les bases ammoniées. Note de M. A.-W. Hofmann. — « Il ressort des belles recherches de M. Cahours sur la pipéridine (1) que cette base est une monamine secondaire, dont la composition est représentée par la formule :

$$C^5H^{11}Az = (C^5H^{10})^{11}HAz$$

On était en droit d'espérer qu'en traitant cette base par l'acide chlorhydrique à une température élevée, on arriverait à déterminer la constitution du groupement C^5H^{10}, dont la nature nous est encore inconnue. Ce groupement pourrait renfermer différents carbures, savoir :

$$C^5H^{10} = CH^3 + C^4H^7 = C^2H^5, C^3H^5 = \ldots$$

Il était assez probable, en se basant sur la manière d'être des monamines d'autres séries, que l'acide chlorhydrique opérerait le dédoublement de la pipéridine en ammoniaque et en hydrocarbures qui y sont contenus. Des recherches entreprises dans cette direction ne m'ont donné aucun résultat. Il en est de même de la distillation du chlorhydrate de pipéridine, ce sel étant volatil sans décomposition.

J'ai repris ces recherches dans ces derniers temps, et, par l'application d'une nouvelle méthode dont je viens de développer les différentes phases dans les *Comptes-rendus de l'Académie de Berlin*, je me suis rapproché du but que je m'étais proposé.

Les expériences dont je vais avoir l'honneur de faire connaître les résultats à l'Académie se rattachent à des observations que j'ai faites il y a plus de trente ans.

En étudiant les bases ammoniées, j'avais été amené à examiner les transformations qu'éprouvent ces corps sous l'influence de la chaleur. Qu'il me soit permis de rappeler que, chauffé, l'hydroxyde de tétraméthylammonium se scinde en triméthylamine et en alcool méthylique, ainsi que l'exprime l'équation :

$$(CH^3)^4AzOH = (CH^3)^3Az + CH^3, OH,$$

tandis que la décomposition des bases tétréthylique et tétramylique fournit, à côté des bases éthylique et amylique, non pas les alcools correspondants, mais bien de l'éthylène ou de l'amylène, dont la production est accompagnée de celle d'une molécule d'eau; c'est ainsi qu'on a :

$$(C^2H^5)^4AzOH = (C^2H^5)^3Az + H^2O + C^2H^4$$
$$(C^5H^{11})^4AzOH = (C^5H^{11})^3Az + H^2O + C^5H^{10}$$

De ces recherches, déjà fort anciennes, ressortit un fait assez remarquable. En chauffant l'hydroxyde d'une base ammoniée à radicaux différents, on observe que les groupes méthyliques qui y sont renfermés se séparent avec prédilection à l'état de bases tertiaires, quel que soit l'ordre de succession dans le système, tandis qu'un autre groupe (éthylique, amylique, etc.) sort du système sous la forme de carbure. C'est ainsi que l'hydroxyde de méthyldiéthylamylammonium, obtenu par l'action de l'iodure méthy-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 76.

lique sur la diéthylamylamine, puis en traitant l'iodure formé par l'oxyde d'argent, se transforme en méthyléthylamylamine et en éthylène.

L'hydroxyde de méthyléthylamylphénylammonium, formé d'une manière analogue en partant de l'éthylamylphénylamine, se dédouble pareillement en méthylamylphénylamine et en éthylène. C'est ce qu'expriment les deux équations suivantes :

$$CH^3(C^2H^5)^2, C^5H^{11}AzOH = (CH^3, C^2H^5, C^5H^{11})Az + H^2O + C^2H^4$$
$$CH^3, C^2H^5, C^5H^{11}, C^6H^5AzOH = (CH^3, C^5H^{11}, C^6H^5)Az + H^2O + C^2H^4$$

Dans les deux réactions, le groupe méthylique a déplacé le groupe éthylique, soit dans la diéthylamine, soit dans l'éthylamylphénylamine.

En me rappelant ces transformations, je me suis demandé de quelle façon se comporterait, sous l'influence de la chaleur, l'hydroxyde de diméthylpipérylammonium (la base méthylammoniée correspondant à la pipéridine. Si, dans cette réaction, les groupes méthyliques se séparaient à l'état de monamine tertiaire, il n'était pas douteux qu'au moins une partie du groupe C^5H^{10} se séparerait de la molécule sous forme d'un hydrocarbure. L'expérience a complètement vérifié cette prévision. En effet, traitée par un excès d'iodure de méthyle, la pipéridine se dédouble en triméthylamine et en un hydrocarbure C^5H^8, auquel on peut donner le nom de *pipérylène.*

La conine se dédouble d'une manière analogue en triméthylamine et en un hydrocarbure C^8H^{14} que nous désignerons sous le nom de *conylène.*

Les transformations de la pipéridine et de la conine que je viens de signaler à l'Académie seront de ma part l'objet de recherches ultérieures. »

— Rapport sur un Mémoire de M. S. Périssé, intitulé : *Des causes qui tendent à gauchir les poutres des ponts en fer, et des moyens de calculer ces poutres pour résister aux effets gauchissants*; par M. Bresse. — « En résumé, M. Périssé a étudié un problème qui s'impose à l'attention des constructeurs et dont la solution théorique n'existe pas encore. S'il n'a pas donné cette solution, il a cependant fourni des éléments pour y arriver et il a ainsi réalisé un certain progrès. Nous proposons à l'Académie de l'encourager à poursuivre ses recherches et de lui adresser des remercîments pour son intéressante communication.

L'Académie approuve les conclusions de ce Rapport. »

— Sur la pile secondaire de M. C. Faure. Note de M. E. Reynier, présentée par M. Dumas. « Les belles recherches de M. Gaston Planté, sur la polarisation des voltamètres, ont conduit ce savant physicien à l'invention des couples secondaires à lames de plomb, devenus classiques; ces couples accumulent et *emmagasinent*, pour ainsi dire, l'électricité produite par un électromoteur quelconque. On sait que M. Planté est parvenu à donner à ses couples une capacité d'emmagasinement assez grande, au moyen de charges et de décharges successives opérées méthodiquement, ce travail de *formation* ayant pour effet « de développer à la surface du plomb, et jusqu'à une certaine profondeur dans l'épaisseur des « lames, des couches d'oxyde et de métal réduit, dont l'état de division est favorable au « dévelopement du courant secondaire (1). »

Un couple Panté de $0^{mq}.50$ de surface, convenablement *formé*, peut emmagasiner une quantité d'énergie électrochimique capable de rougir, pendant dix minutes, un fil de platine de $0^m.001$ de diamètre sur $0^m.08$ de longueur.

Ces résultats importants ont reçu diverses applications pratiques; mais c'est surtout pour les recherches scientifiques que M. Planté s'est appliqué à en tirer parti. Par la décharge en *tension* d'un grand nombre de couples secondaires, préalablement chargés en *quantité*, il est parvenu à obtenir des tensions électriques très-élevées, qu'il a encore accrues à l'aide de sa machine rhéostatique.

Pendant que la pile Planté prenait ainsi dans les laboratoires une place de plus en plus importante, quelques ingénieurs voyaient en elle la solution générale du transport

---

(1) G. Planté, *Recherches sur l'électricité.* Paris, 1879.

et de la distribution de l'électricité, et par conséquent de l'énergie sous toutes ses formes : force, chaleur, lumière, énergie chimique, etc. Mais, pour obtenir ces résultats, il fallait donner à l'appareil une plus grande capacité d'emmagasinement, avec un poids et un volume moindres.

Les essais infructueux tentés dans ce but par divers électriciens avaient mis en relief les difficultés du problème. La solution semblait donc renvoyée à une date lointaine, quand M. Faure est venu apporter d'importants perfectionnements qui permettent d'obtenir l'accumulation industrielle de l'électricité.

La pile secondaire de M. Faure dérive directement de la pile Planté ; ses électrodes sont en plomb et plongent dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique ; mais sa *formation* est plus profonde et plus rapide. Dans la pile de M. Planté, la formation est limitée par l'épaisseur des lames de plomb. M. Faure donne rapidement à ses couples un pouvoir d'accumulation presque illimité, en recouvrant les électrodes d'une couche de plomb spongieux, formée et retenue de la manière suivante.

Les deux lames de plomb du couple sont individuellement recouvertes de minium ou d'un autre oxyde de plomb insoluble, puis entourées d'un cloisonnement en feutre, solidement retenu par des rivets de plomb ; ces deux électrodes sont ensuite placées, l'une près de l'autre, dans un récipient contenant de l'eau acidulée. Si elles sont d'une grande longueur, on les roule en spirale, comme l'a fait M. Planté. Le couple étant ainsi monté, il suffit, pour le former, de le faire traverser par un courant électrique, qui amène le minium à l'état de peroxyde sur l'électrode positive et à l'état de plomb réduit sur l'électrode négative. Dès que toute la masse a été électrolysée, le couple est formé et chargé.

Quand on le décharge, le plomb réduit s'oxyde et le plomb peroxydé se réduit, jusqu'à ce que le couple soit redevenu inerte. Il est alors prêt à recevoir une nouvelle charge d'électricité.

Pratiquement, on peut emmagasiner ainsi une quantité d'énergie capable de fournir un travail extérieur de 1 cheval-vapeur pendant une heure, dans une pile Faure de 75 kilogrammes. Des calculs, basés sur les données de la thermo-chimie, nous démontrent que ce poids pourra être beaucoup diminué.

Le *rendement* de la pile secondaire de M. Faure peut, dans certaines conditions, atteindre 80 pour 100 du travail dépensé pour la charger. Dans une prochaine Note, je montrerai que ce rendement élevé, d'ailleurs constaté par des expériences précises, est en parfait accord avec la théorie.

Quant aux résultats industriels considérables que nous promet, à bref délai, l'accumulateur d'électricité de M. Camille Faure, nous n'en parlerons ici que pour en rapporter en grande partie le mérite aux travaux persévérants et désintéressés de M. Planté, qui ont été le point de départ de l'invention soumise aujourd'hui à l'Académie. »

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre adressée à Lacroix par Ampère, à l'époque où il était professeur au Lycée de Lyon. Cette lettre a été donnée à l'Académie par M. Ch. Levesque, qui la tenait lui-même de M. Debauge, à qui Lacroix l'avait léguée.

Voici cette lettre très-curieuse :

Monsieur,

C'est avec la plus vive reconnaissance que j'ai reçu la réponse que vous avez eu la bonté de me faire au sujet de la démonstration relative à l'égalité des prismes inverses, que je vous avais envoyée avec une seconde démonstration sur l'égalité de deux tétraèdres inverses. Cette dernière était celle que j'avais eu le plus de plaisir à trouver, parce qu'elle s'étend à tous les polyèdres inverses, lorsqu'on les décompose en tétraèdres, et parce qu'elle est fondée sur cette considération assez remarquable, dont je ne sache pas que personne ait encore eu l'idée : *Si l'on divise de deux manières différentes un parallélipipède en deux prismes triangulaires égaux, deux de ceux-ci, resultant de deux coupes différentes, laisseront, lorsqu'on en retranchera la partie commune, deux tétraèdres inverses, qui seront ainsi démontrés égaux.*

La complaisance que vous avez eue, Monsieur, de donner à l'examen de cette démonstration quelques-uns de vos moments, malgré les recherches importantes et les ouvrages utiles qui semblent devoir les réclamer exclusivement, me fait espérer que vous daignerez aussi jeter les yeux sur le Mémoire relatif aux contacts des courbes, et spécialement des paraboles osculatrices, que j'ai présenté à l'Institut national par

l'entremise de M. Delambre, il y a près de huit mois, et sur lequel j'espérais un Rapport, dont je crois que vous aviez encore eu la bonté de vous charger.

Je vous demande pardon, Monsieur, de tant de demandes indiscrètes; mais, si vous connaissiez ma position, vous me pardonneriez les efforts que je cherche à faire pour me faire connaître de ces grands hommes qui ont changé la face des mathématiques, et entre lesquels vous tenez, Monsieur, un rang si distingué. Peu de temps après ma nomination au Lycée de Lyon, j'ai vu s'éteindre pour moi toute espérance de bonheur; la perte de tout ce qui m'attachait à la vie m'a rendu le séjour de cette ville insupportable; je n'y suis resté que dans l'espérance que quelque occasion se présenterait de changer la place que j'y occupe contre un emploi quelconque relatif aux mathématiques, et qui me donnât les moyens de perfectionner mes connaissances et d'ajouter peut-être à la science quelques idées nouvelles. Avec quel empressement je quitterais la place que j'occupe actuellement si je trouvais l'occasion de me placer à Paris, d'une manière même infiniment moins avantageuse! Il me semble que la vue des mathématiciens que je n'ai pu jusqu'à présent admirer que de loin m'exciterait à mériter leur suffrage et me donnerait des forces nouvelles. Ici, je n'en trouve pas même assez en moi pour achever un Mémoire commencé depuis longtemps, sur une nouvelle branche de calcul intégral que je crois avoir découverte. Vous sentez, Monsieur, que ces projets, vaine rêverie d'un homme qui s'agite sous le poids d'une existence empoisonnée par les plus grandes pertes, me font désirer bien vivement qu'il n'en arrive pas à mon Mémoire, sur les contacts des courbes, comme à celui que j'avais présenté, il y a un an, à l'Institut national, sur l'application des formules du calcul des variations à la mécanique. M. Biot avait été chargé d'examiner ce dernier, et je n'en ai plus entendu parler. Pardon encore une fois, Monsieur, de vous entretenir si longuement de détails qui ne regardent que moi. Daignez recevoir avec bonté, Monsieur, l'hommage de la reconnaissance et de la profonde estime avec lesquelles j'ai l'honneur de vous prier d'agréer mes respects et mon dévouement. A. Ampère.

M. le Secrétaire perpétuel ajoute que le vœu exprimé par cette lettre d'Ampère n'a pas tardé à être entendu, comme le montrent les conclusions d'un Rapport lu à l'Académie, le lundi 26 germinal an XII, par Biot, au nom d'une Commission qui se composait de Lagrange et de Biot. Ce Rapport, après avoir analysé le Mémoire d'Ampère : *Sur l'application générale des formules du calcul des variations aux problèmes de la mécanique*, se termine par la phrase suivante :

« Tels sont les théorèmes démontrés par Ampère; ils prouvent autant de sagacité que les réflexions précédentes annoncent de justesse, et les géomètres savent que, s'il est aisé d'apprendre le mécanisme du calcul, il est beaucoup plus difficile et plus rare d'en approfondir la métaphysique et d'en bien saisir la philosophie. Nous pensons que ce Mémoire est très-digne de l'approbation de la classe et mérite d'être imprimé dans le *Recueil des savants étrangers*.

Signé à la minute : Lagrange et Biot.

La classe approuve le Rapport et en adopte les conclusions. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, une lettre de M. Hermite à M. Mittag-Leffler, imprimée dans les *Actes de la Société des sciences de Finlande* et intitulée : *Sur quelques points de la théorie des fonctions*.

— Sur le tremblement de terre de Chio. Extrait d'une lettre de M. Pellissier à M. Dumas.
M. de Pellissier, consul général à Smyrne, en rappelant que les journaux ont déjà fait connaître les malheurs éprouvés par la population de l'île de Chio, à l'occasion du tremblement de terre qui vient de sévir sur elle, ajoute qu'on ne saura jamais à quel chiffre s'élève le nombre des victimes, soit dans la capitale, comptant 18,000 habitants, soit dans la campagne : on les compte par milliers. Il ne reste pas une maison dans la ville turque, et, dans la ville grecque, fort peu sont restées debout, et à peu d'exception près, tout est à abattre et à reconstruire. Les villages de l'île ont été plus maltraités encore que la ville elle-même.

Voici le Rapport adressé par M. Lacau au consul général :

« C'est le dimanche 3 avril que la première secousse s'est produite, à $1^h.40^m$ de relevée; sa durée a été de dix secondes au maximum. C'est à la suite de cette première secousse que 99 pour 100 de la ville ont été détruits. L'amplitude de cette première oscillation a été calculée entre $0^m.15$ et $0^m.20$ par M. Henriet, ingénieur français, mis par le gouvernement français à la disposition du gouvernement ottoman pour la construction des quais de Chio. Vingt minutes après, une seconde oscillation presque aussi violente, puis une

troisième égale en intensité, se produisant à 3 heures après-midi, venaient achever l'œuvre de destruction à peu près accomplie par la première. Jusqu'au 5 avril, on a compté deux cent cinquante secousses, dont trente ou quarante jugées suceptibles de renverser un mur solidement établi. Toutes les oscillations se sont produites dans le sens de l'est à l'ouest. Les lézardes, comme j'ai pu le constater dans toutes les parties de la ville praticables aux piétons, commencent toutes direction est, partie inférieure, pour finir à la partie supérieure en courant vers l'ouest. Il est à remarquer que le palais du gouverneur, situé non loin du rivage, se signalant par la légèreté de sa construction, mais chaîné sur tout son pourtour à la hauteur de chaque étage, a tenu contre toutes les secousses, tandis que son mur de clôture, dont l'épaisseur était de $0^m.70$, a été entièrement renversé.

De même, le seul minaret de la ville bâti en pierres de taille a résisté, sauf le bobêchon, qui a culbuté, tandis que tous les autres minarets construits en maçonnerie sont détruits de fond en comble.

Les indices précurseurs du tremblement de terre (la même observation a du reste été faite à Smyrne l'année dernière) sont les suivants : la mer unie comme une glace, le ciel couvert, l'atmosphère pesant lourdement sur la terre, et le vent soufflant du sud.

Il est à remarquer encore que Chio se trouve sur le parcours de la ligne volcanique qui comprend également Ischia, où le phénomène destructeur s'est produit il y a trois semaines environ. Le désastre qui vient de surprendre Chio est donc la suite du travail souterrain dont Ischia subissait l'atteinte il y a trois semaines.

Veuillez agréer, etc. Signé : MARY LACAU,

Drogman, chancelier du consulat de France à Smyrne. »

— Sur les fonctions fruchsiennes. Note de M. H. POINCARÉ.

— Sur les fonctions abéliennes. Note de M. H. POINCARÉ.

— Sur une classe de fonctions dont les logarithmes sont des sommes d'intégrales abéliennes de première et de troisième espèce. Mémoire de M. P. APPELL.

— Sur la photographie stellaire. Note de M. H. DRAPIER. (Extrait d'une lettre adressée à M. A. Cornu.) — « Je m'empresse de communiquer à l'Académie les progrès récents que j'ai accomplis dans la photographie de la nébuleuse d'Orion.

Par une durée d'exposition de cent quarante minutes dans le télescope, j'ai réussi à photographier, dans la nébuleuse, les étoiles de grandeur 14.1, 14.2 et 14.7 suivant l'échelle de Poyson. M. le professeur Pickering, de l'Observatoire du Havard College, a fait pour moi une détermination spéciale de la grandeur de ces étoiles : la plus faible est de seizième grandeur dans l'échelle d'Herschel.

La nébuleuse s'étend sur une surface d'environ 15′ en diamètre, la limite précise étant difficile à établir, car l'éclat est plus faible dans les parties extérieures. Les étoiles du Trapèze sont nettement séparées, et la définition est beaucoup meilleure que dans l'épreuve que je vous ai précédemment envoyée. »

— Action de l'électrolyse sur le toluène. Note de M. AD. RENARD, présentée par M. A. Wurts.

— Structure et texture comparée de la poche du noir, chez les céphalopodes des côtés de France. Note de M. P. GIROD, présentée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur les grandes dunes de sable du Sahara. Note de M. G. ROLLAND, présentée par M. Daubrée.

— Sur le silicate de baryte cristallisé obtenu par M. Pisani. Note de M. H. LE CHATELIER. « Quand j'ai signalé, à la dernière séance, l'existence d'un silicate de baryte cristallisé, j'ignorais que M. Pisani avait déjà publié la même observation (*Comptes-rendus*, séance du 21 novembre 1876). Je l'ai appris trop tard pour pouvoir retirer ma Note de l'impression. »

— M. E.-J. Maumené adresse deux Notes : *Sur la production du cyanogène* et *Sur t'action de l'acide azotique et des métaux*. On les lira plus loin. L'Académie n'imprime que les titres de ces deux Notes, ce qui chagrine fort M. Maumené qui nous les adresse en nous priant de les insérer. L'Académie me fait une guerre au couteau, nous écrit-il, elle m'im-

prime des Notes industrielles sans grande importance, mais sitôt que je donne des preuves de la vérité de ma théorie, elle les met au panier. Nous engageons M. Maumené à lire la lettre d'Ampère, il verra que de tout temps l'Académie a chagriné les savants, mais plus tard, elle a su réparer ses torts. Son tour viendra.

A propos de la théorie de M. Maumené, l'abbé Moigno a publié dans un de ses derniers numéros des *Mondes*, un grand article magistral avec figures sur le miracle de saint Janvier et sur l'impossibilité aussi bien aux chimistes qu'aux physiciens d'expliquer ce fait autrement que par une intervention divine. M. Maumené, en y réfléchissant bien, ne pourrait-il pas verser un peu de lumière sur ledit phénomène et l'expliquer enfin à l'aide de sa théorie. Ce serait un grand triomphe pour elle, et cette fois l'Académie serait bien obligée d'insérer *in extenso* son Mémoire.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Séance du 25 avril. — M. le Ministre de l'instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Jordan par suite du décès de M. Chasles.

— M. Jordan, sur l'invitation du Président, prend place parmi ses brillants confrères.

— Sur une question de métrologie ancienne; origine du *mile* anglais, par M. Faye.

— Examen de matériaux provenant des forts vitrifiés de Craig Phadrick, près Inverness (Écosse) et de Hartmannswillerkopf (Haute-Alsace), par M. Daubrée. — Après un examen minutieux et raisonné des matériaux qui lui ont été remis et de l'authenticité desquels il est sûr, M. Daubrée termine son Mémoire par les observations suivantes :

« *Observations.* — Qu'il s'agisse des matériaux des enceintes vitrifiées de l'Écosse, de la France occidentale et centrale ou de l'Alsace, l'examen microscopique démontre qu'ils ont subi des transformations minéralogiques considérables, sous l'influence d'une température qui a nécessairement été très-élevée.

Comme le faisait pressentir la ressemblance extérieure des matériaux du fort vitrifié de Craig Phadrick qui viennent d'être examinés, comparés à ceux des forts vitrifiés du Puy-de-Gaudy et de Châteauvieux (Creuse) et du camp de Péran (Côtes-du-Nord), on voit qu'ils ont subi, de mêmé qne ceux-ci, une action calorifique assez intense pour que leur mica ait entièrement disparu et que leur feldspath soit en grande partie fondu. De part et d'autre, le boursouflement de certaines parties rappelle celui de divers produits volcaniques.

Les minéraux produits dans tous ces pays aux dépens du granite, du gneiss et du leptynite, ou, plus exactement, aux dépens du mica et du feldspath des roches granitiques, présentent des analogies et même des identités évidentes. Du feldspath labrador, du pyroxène, de la humboldtilite, du spinelle, y ont pris naissance.

A Hartmannswillerkopf, malgré la nature différente de la roche soumise à la chaleur, nous trouvons également une ressemblance minéralogique dans les espèces cristallines produites à la suite de la fusion, notamment un feldspath triclinique, de la humboldtilite et du spinelle.

Quant aux autres espèces qui ont été observées dans les matériaux de Craig Phadrick et de Hartmannswillerkopf, elles peuvent ne pas résulter d'une différence dans la nature minéralogique, dans l'intensité de la chaleur ou dans le mode de cuisson. Peut-être le pyroxène et l'enstatite se retrouveront-ils dans les roches des autres localités granitiques, quand on les aura suffisamment étudiés.

A en juger par la similitude des caractères extérieurs visibles à l'œil nu, et surtout par celle des minéraux microscopiques engendrés lors de la fusion, la chaleur intense qui a agi sur ces masses paraît avoir été obtenue par une même méthode. Le procédé mis en jeu a été d'une puissance si surprenante, qu'il est difficile d'admettre qu'il ait été inventé, d'nne manière indépendante, dans des contrées aussi distantes que celles où nous en voyons les résultats. Il est plus que vraisemblable qu'un procédé si ingénieux, et dont il est encore difficile sur des échantillons isolés de se représenter tous les détails, a été trans-

porté successivement de l'une de ces contrées aux autres. Les enceintes vitrifiées pourront ainsi servir à marquer les étapes de certaines migrations.

Considérés à un autre point de vue, les matériaux que nous venons d'examiner nous fournissent une nouvelle occasion de remarquer la merveilleuse facilité avec laquelle des espèces cristallines peuvent prendre naissance au milieu d'une masse vitreuse convenablement chauffée; ils contribuent aussi à éclaircir la théorie du métamorphisme. »

— Sur une météorite tombée à Louans (Indre-et-Loire) le 25 janvier 1845, et dont la chute est restée inédite.

— Nodule de chromite dans l'intérieur du fer météorique de Cohahuila (Mexique), (météorite de Butcher).

— Recherches sur la pipéridine. Note de M. A.-W. Hofmann. — « Dans son beau travail sur la pipéridine, M. Cahours (1) a étudié l'action des iodures méthylique, éthylique et amylique sur cette base. Dans le cours de mes recherches, dont les résultats ont été présentés à l'Académie de Berlin, j'ai eu l'occasion de répéter ses expériences, et, ainsi qu'il fallait s'y attendre, j'ai pu confirmer pleinement les résultats de mon ami. Seulement j'ai trouvé le point d'ébullition de la *méthylpipéridine* un peu plus bas; ainsi M. Cahours l'indique à 118 degrés, tandis que, selon mon observation, la méthylpipéridine bout à 107 degrés.

Par l'action de l'iodure méthylique sur la méthylpipéridine, il se forme, avec réaction énergique, l'*iodure de diméthylpipérylammonium*. Ce beau dérivé s'obtient d'une manière plus simple en traitant directement la pipéridine par l'iodure méthylique; les cristaux formés sont recristallisés de l'alcool absolu, dans lequel l'iodure est assez peu soluble, même à l'ébullition, tandis que les iodhydrates de pipéridine et de méthylpipéridine formés en même temps que l'iodure restent dissous dans l'alcool.

La réaction est exprimée par l'équation :

$$3(C^5H^{10})^{II}HAz + 3CH^3I = (C^5H^{10})^{II}(CH^3)^2AzI + (C^5H^{10})^{II}CH^3AzHI + (C^5H^{10})^{II}AzH,HI.$$

La composition de l'iodure de diméthylpipérylammonium a été déterminée par M. Cahours; l'analyse de mon produit confirme la formule établie par ce chimiste :

$$(C^5H^{10})^{II}(CH^3)^2AzI = C^7H^{16}AzI.$$

Diméthylpipéridine. — En soumettant à la distillation l'hydroxyde du diméthylpipérylammonium, je m'attendais à voir se former, dans le sens de la réaction indiquée dans ma Note précédente, une base tertiaire renfermant deux groupes méthyliques et un fragment du groupe bivalent C^5H^{10}, tandis que le complément de ce fragment se scinderait sous forme d'un carbure ou même d'un alcool. Mon attente ne fut nullement réalisée; il ne se forma que de l'eau et une base volatile présentant la composition :

$$C^7H^{15}Az = C^5H^9(CH^3)^2Az.$$

La même base s'obtient également en distillant l'iodure avec un alcali.

Iodure de triméthylpipérylammonium. — J'étais curieux de connaître la manière d'être de cette nouvelle monamine sous l'influence de l'iodure méthylique. Pourrait-on faire entrer dans le radical C^5H^{10} un deuxième, un troisième groupe méthyle, de même qu'on est parvenu à remplacer dans le groupe phénylique l'hydrogène, atome pour atome, par du méthyle?

L'iodure méthylique attaque avec énergie la diméthylpipéridine; le mélange se prend en masse cristalline blanche, qui se distingue de l'iodure précédent par sa solubilité plus grande dans l'alcool absolu et par sa fusibilité. L'analyse montre que le nouvel iodure

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 76.

est formé par la juxtaposition d'une molécule de diméthylpipéridine et d'une molécule de l'iodure méthylique :

$$C^7H^{15}Az + CHI = C^8H^{18}AzI = (C^5H^9, CH^3)^{II}(CH^3)^2AzI.$$

Nous arrêterons là le Mémoire de l'illustre chimiste, ne pouvant reproduire tous les développements dans lesquels il entre malgré le grand intérêt qu'ils présentent.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix, chargées de juger les concours de l'année 1881.

— Observations relatives aux phénomènes de l'absorption chez les organismes végétaux inférieurs. Note de M. Sirodot.

— M. Sire présente à l'Académie un instrument destiné à mettre en évidence la loi de Foucault relative à la déviation apparente du plan d'oscillation du pendule. On sait que Foucault a formulé cette loi en disant que *le déplacement angulaire du plan d'oscillation est égal au mouvement angulaire de la Terre dans le même temps, multiplié par le sinus de la latitude.*

L'instrument permet de vérifier la loi en question, que l'expérience soit réalisée au pôle, à l'équateur ou à telle latitude que l'on veut. On constate également que ce déplacement angulaire du plan d'oscillation du pendule se fait vers la gauche de l'observateur qui regarde le pendule dans notre hémisphère et qu'il a lieu vers la droite dans l'hémisphère austral.

— Théorie générale des transmissions par câbles métalliques, règles pratiques. Mémoire de M. H. Leauté.

— Sur l'essence de *licari kanali*, ou essence de bois de rose femelle. Note de M. H. Morin.

« Sous la dénomination commerciale d'*essence de linaloës*, donnée à un produit similaire d'origine mexicaine et provenant du bois de citron, on a importé récemment de la Guyane française une huile essentielle dont est imprégné le *licari kanali*, ou bois de rose femelle, cèdre blanc de Cayenne. Un échantillon de ce bois de la Guyane, qui accompagnait l'envoi de l'essence, a été comparé avec un bois type des collections des colonies : il résulte de cet examen qu'il y a lieu de le spécifier sous le nom d'*Acrodiclidium* (*sp.*), du sous-ordre des Laurinées.

L'essence de licari, telle qu'elle est livrée au commerce de la parfumerie, constitue un liquide limpide, peu coloré, plus léger que l'eau, possédant une odeur aromatique agréable, rappelant à la fois le parfum de la rose et celui du citron. Au contact des corps en ignition elle brûle avec une flamme fuligineuse. Elle contient une petite quantité d'eau en dissolution. Exposée à la température de moins de 20 degrés, elle ne se concrète pas; elle se trouble seulement par suite de la congélation de l'eau sous forme d'aiguilles microscopiques.

Pour obtenir à l'état de pureté l'essence de licari, il est nécessaire de la débarrasser d'abord de toutes traces d'humidité par un contact prolongé avec du chlorure de calcium desséché et de la distiller ensuite sur le même sel fondu. Elle passe à la distillation presque en totalité à une température constante, et, au moyen d'une rectification convenable, on recueille un liquide incolore qui bout régulièrement à + 198 degrés à la pression de 755 millimètres. Sa densité est de 0.868 à + 15 degrés. Son pouvoir rotatoire, déterminé au moyen du polarimètre Laurent avec la lumière du gaz salé et à la température de + 15 degrés, est lévogyre et égal à — 19 degrés.

L'essence de *licari* est soluble dans l'alcool, l'éther et la glycérine. La potasse ne l'altère pas.

L'analyse élémentaire assigne à l'essence de licari une composition identique à celle du camphre de Bornéo.

La moyenne de six analyses concordantes, effectuées sur les produits de deux rectifications distinctes et à point d'ébullition constant à + 198 degrés, donne le résultat suivant :

		Calcul pour $C^{20}H^{13}O^2$.
Carbone	77.77	77.92
Hydrogène	11.90	11.69
Oxygène	»	10.39
		100.00

— Sur l'œuf d'hiver du phylloxera; par M. V. Mayet.

— Résultats obtenus dans les vignes phylloxérées, par un traitement mixte au sulfure de carbone et au sulfocarbonate de potasse. Lettre de M. Laugier à M. Dumas. — « Dans les quelques essais que j'ai pu faire, près de Nice, avec le traitement mixte au sulfure et au sulfocarbonate, en employant, pour diluer ce dernier, du *sewage*, la formation du nouveau *chevelu* a été encore plus marquée. Les phosphates et les sels ammoniacaux, dont ce *sewage*, liquide résidu de la fabrication du sulfate d'ammoniaque avec les eaux de vidange de l'usine de Nice, contient une proportion notable, paraissent avoir secondé énergiquement l'action fertilisante de la potasse du sulfocarbonate. Ce *sewage* est à très-bon marché (2 francs le mètre cube) et revient, en général, moins cher que l'eau, car la plupart des fermiers consentent à le transporter eux-mêmes à titre d'engrais supplémentaire.

Ainsi que je vous l'avais écrit, je développe le plus possible, cette année, ce mode de traitement mixte, conformément au programme approuvé par M. le Ministre. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance l'annuaire du *Cosmos-les-Mondes* pour 1881 par M. l'abbé Moigno. Ce cher abbé « toujours écrasé de besogne » qu'il se donne lui-même sans nécessité, a repris la publication de ces annuaires qu'il crût devoir abandonner il y a vingt ans. Celui paru cette année, le premier de la nouvelle série, est fait en collaboration avec l'abbé Valette, un précieux et très-savant collaborateur que l'abbé s'est adjoint pour ses *Mondes*, l'annuaire contient beaucoup de bonnes choses, mais tout cela a paru dans *Les Mondes* et n'a pu donner grand mal à faire aux deux rédacteurs. Deux exemplaires du journal pour le *recto* et le *verso*, une paire de ciseaux, des feuilles de papier blanc et beaucoup de colle, au singulier, et l'annuaire a marché comme sur des roulettes. Le grand travail a été l'ordre à mettre dans toutes ces Notes, le classement des matériaux qui, du reste, est très-bien fait et imité de celui de l'*Annuaire* Figuier. Il y a même, comme dans ce dernier, une biographie des savants morts dans l'année, et, parmi les simples célébrités, des cléricaux trop vantés et des libéraux éreintés. — Cela devait être ; l'homme n'est pas parfait, ni l'abbé non plus.

Conclusion. Bon livre qui apprend beaucoup de choses pour 3 fr. 50 c.; se trouve au bureau *des Mondes*, 38, rue de la Sourdière.

M. Faye, en présentant le premier volume des *Annales de l'Observatoire de Toulouse*, s'exprime ainsi : — « L'Académie accueillera certainement avec intérêt ce volume, que M. Baillaud, le directeur actuel, vient de publier. En succédant à M. Tisserand, M. Baillaud a jugé qu'il avait à remplir un premier devoir, celui de liquider, en quelque sorte, l'héritage qui lui avait été légué. La ville de Toulouse, avec une libéralité qui l'honore, a bien voulu faire les frais de la publication. L'ouvrage a été imprimé par M. Gauthier-Villars : c'est assez dire que la beauté et l'exactitude de l'impression répondent au mérite de l'ouvrage.

Ce premier volume marque, en effet, une ère nouvelle dans l'histoire de nos Observatoires de province, si longtemps négligés, aujourd'hui soutenus avec tant de sollicitude par l'État et par nos plus grandes cités. Il est intéressant de parcourir cet ouvrage et de voir comment le jeune directeur d'un de ces Observatoires appelés, depuis si peu d'années, à une période d'activité féconde, a compris son rôle dans le grand mouvement scientifique de notre époque.

Suit une longue liste des travaux contenus dans ce volume et leur appréciation. »

— Sur une classe d'équations différentielles linéaires à coefficients doublement périodiques. Note de M. Appelt, présentée par M. Bouquet.

— Production normale des trois systèmes de groupes de rayons rectilignes. Note de M. Croullebois.

— Causes perturbatrices des transmissions téléphoniques. Note de M. Gaiffe.

Sur l'origine rénale de la néfrozymase. Note de MM. J. Béchamp et Baltus..

Conclusions. Il résulte des expériences des auteurs :

« 1° Que la matière albuminoïde ferment, la néfrozymase, existe dans l'urine obtenue par fistules uretérales;

2° Qu'elle est directement sécrétée par le rein;

3° Qu'elle existe en plus grande quantité avant son arrivée dans la vessie qu'après son séjour dans cet organe;

On remarque que sa quantité est diminuée par une alimentation purement végétale. »

— Sur l'absorption des eaux minérales par la surface cutanée. Note de M. Champouillon, présentée par M. Chatin. — « On a souvent mis en doute et l'on conteste encore aujourd'hui l'absorption, par la surface cutanée, des principes minéraux en solution dans l'eau des bains. Depuis dix-huit ans, je poursuis l'étude de cette question, en prenant pour bases de mes recherches la loi de l'endosmose; ces recherches ont porté exclusivement sur l'eau ferrugineuse manganésienne de Luxeuil. J'ai l'honneur d'en communiquer aujourd'hui les principaux résultats à l'Académie.

Les conditions qui favorisent ou qui contrarient le phénomène de l'absorption par la peau sont relatives aux qualités physiologiques du sujet mis en expérience, à la composition, à la température et à la durée du bain.

Les conditions individuelles favorables à l'absorption cutanée sont : le jeune âge, le tempérament lymphatique, la débilité générale de l'organisme consécutive à l'anémie, aux grandes hémorrhagies, à la leucorrhée, aux maladies chroniques, à la cachexie paludéenne, à l'abstinence, à la réclusion prolongée; une peau fine, délicate, débarrassée, par des lotions savonneuses, de la crasse sudorale, les bains répétés ayant pour effet de ramollir et de rendre perméable l'épiderme invasculaire.

Les conditions individuelles contraires sont : la vieillesse, une peau sèche, écailleuse ou recouverte de sédiments fixes de la transpiration, une constitution robuste, un tempérament pléthorique, et l'habitude d'un régime alimentaire excitant.

L'absorption de l'eau minérale par la surface cutanée constitue une précieuse ressource pour les malades incapables de digérer l'eau ferrugineuse manganésienne. J'ai constaté que les résultats thérapeutiques sont absolument les mêmes, que l'eau soit prise en boisson ou en bains. Il est à noter, en outre, que dans le bain la peau reçoit l'impression tonique du fer et que cette stimulation relève les forces de l'organisme tout entier par l'intermédiaire des centres nerveux.

Conclusion. — L'absorption de l'eau minérale par la peau ne peut être contestée. D'après la loi de l'endosmose et dans certaines conditions déterminées, le régime de la balnéation, employé seul, possède le même degré d'efficacité curative que l'eau minérale prise en boisson. »

— Remarques sur l'anatomie du pyrotome; par M. L. Joliet.

— MM. J. Morin et Gloker adressent une Note sur « un indicateur galvanométrique des courants alternatifs ou continus. »

Séance du 2 mai. — Note sur une propriété de l'indicatrice, relative à la courbure moyenne des surfaces convexes; par M. Faye.

— Sur la force électromotrice inverse de l'arc électrique; par J. Jamin.

— Création d'une station zoologique marine dans les Pyrénées-Orientales; par M. H. Lacaze-Duthiers.

— Les dérangements de la progression, de la station et de l'équilibration, survenant

dans les expériences sur les canaux semi-circulaires ou dans les maladies de ces canaux, n'en sont pas les effets, mais ceux de l'influence qu'elles exercent sur le cervelet. Note de M. Bouillaud.

— Sur les inégalités à longues périodes dans les mouvements des corps célestes. Extrait d'une lettre de M. Gylden à M. Hermite.

— Sur la série stratigraphique des roches qui constituent le sol de la Haute-Auvergne. Note de M. F. Fouqué.

— Examen de quelques produits artificiels de James Hall. Note de MM. F. Fouqué et Michel Lévy.

— Sur l'acide salicylique et ses applications. Note de M. Schlumberger (1). — « La principale qualité de l'acide salicylique, celle qui est la base de toutes ses applications, c'est d'être un antiseptique d'une grande puissance. Employé à des doses infiniment petites, il empêche l'action des ferments azotés, avec lesquels il forme des combinaisons stables. Les sels formés par l'acide salicylique ne jouissent pas de la même propriété : le salicylate de soude, par exemple, n'est pas considéré comme antiseptique.

Depuis que Kolbe a fait de l'acide salicylique un produit commercial, de nombreuses applications en ont été faites.

En hygiène, il est employé comme agent de désinfection et d'assainissement. Il suffit de laver le sol et les murs des écuries, des étables, des bergeries, etc., avec de l'eau salicylée à 2 grammes par litre pour tuer instantanément tous les germes morbides qui y sont fixés et faire disparaître à la fois l'odeur et le danger de contagion.

Depuis quelque temps, les Compagnies de chemins de fer l'emploient pour la désinfection, par voie de simple lavage, des wagons ayant servi au transport des bestiaux. Ce procédé a l'avantage de ne laisser aucune odeur et de ne présenter aucun danger d'intoxication.

A l'étranger, on est plus avancé qu'en France dans la voie des applications vétérinaires : ainsi, l'acide salicylique est employé comme moyen curatif contre certaines affections des animaux, telles que le couvain des abeilles, la diphtérie des poules, le mal de rate, la maladie aphtheuse.

L'acide salicylique n'est pas seulement employé comme moyen curatif contre certaines affections déclarées, mais encore on en a fait un emploi comme moyen prophylactique contre l'invasion des maladies contagieuses. M. Otto Ludloff, grand éleveur des environs de Gotha, rapporte que, depuis plus de quatre ans, il n'a pas cessé chaque jour d'en faire absorber à tous les animaux de ses exploitations agricoles, et, grâce à cette mesure préventive, il a pu se préserver d'une façon complète de toute invasion contagieuse, alors que, tout autour de lui, ses voisins étaient éprouvés par les épidémies. La dépense en acide salicylique, quoique assez forte, a été bien moindre que celle qu'aurait occasionnée le paiement de primes d'assurance contre la mortalité des animaux.

Si grands que puissent être les services rendus à la conservation du bétail par l'acide salicylique, leur importance est dépassée par ceux rendus à l'alimentation publique.

C'est, en effet, chaque année, par centaines de millions de francs que l'on peut compter la valeur des denrées et des boissons préservées contre l'action des ferments au moyen de doses très-faibles d'acide salicylique,

Il faut évidemment, pour assurer la conservation d'un liquide, proportionner la dose d'antiseptique à celle du ferment à détruire ; mais cette dose est toujours infiniment petite, car elle ne dépasse guère $^1/_{10000}$, soit 0gr.1 par litre de liquide, vin, bière ou cidre.

---

(1) Cette Note, à laquelle est joint un dossier important sur la question, avait été présentée à la dernière séance et devait être mentionnée dans le *Compte-rendu*. N'ayant pas été insérée ni même aucune mention n'en ayant été faite, l'auteur s'est plaint à M. Dumas qui a largement réparé l'erreur, volontaire ou non, car il a fait insérer d'office la Note entière au lieu d'un simple extrait dont l'auteur se serait contenté. Espérons qu'un Rapport sera fait et que la question qu'on avait essayé d'*étrangler tout d'abord*, ne sera pas enterrée dans un majestueux silence. Le nom de M. Pasteur est une garantie. Dr Q.

Les jus de fruits, les sirops, les conserves sont préservés de toute fermentation par l'addition de moins de 1 pour 1,000 (1 gramme par kilogramme) d'acide salicylique.

Pendant les fortes chaleurs de l'été, les viandes, les volailles, les poissons peuvent, par cet agent, être conservés frais plusieurs jours.

L'acide salicylique paraît agir sur les ferments lactiques et acétiques de préférence aux ferments alcooliques, ce qui a permis de l'employer avec avantage pour la conservation des boissons alcooliques, qu'il préserve contre les fermentations secondaires.

L'observation de ces faits a permis de régler d'une façon judicieuse le mode d'emploi de l'acide salicylique pour la conservation des bières. On y introduit l'acide salicylique en deux fois. La première dose est assez faible pour n'agir que sur les ferments lactiques, et elle ne s'oppose pas à l'action de la levûre qui transforme la matière saccharine en alcool. Puis, la fermentation alcoolique opérée, on ajoute une deuxième dose d'acide salicylique, pour empêcher la fermentation alcoolique de dégénérer en fermentation acétique. Les deux doses réunies ne représentent pas plus de $^1/_{20000}$, soit $0^{gr}.05$ environ par litre. Un excès d'antiseptique empêcherait la bière d'être mousseuse et la rendrait plate, sans bouquet.

Les bières fortes n'ont pas besoin d'acide salicylique, et l'on peut également, en les conservant à basse température avec de la glace, les préserver de la décomposition. Mais ces frais ne sont possibles que pour les bières de luxe, tandis que les populations du Nord et de l'Est ne consomment que des bières à bon marché. Avant que l'acide salicylique en eût assuré la conservation, ces petites bières tournaient souvent dès que les fûts étaient en vidange.

Quand le vin provient de ceps vigoureux plantés sur un bon sol, que l'année a été chaude et que le raisin a été cueilli mûr, le vin riche en alcool et en tannin peut se conserver longtemps en bon état.

Quand l'année est froide, pluvieuse, quand le soleil n'a pas agi suffisamment, les vins sont plus légers, moins riches en tannin, en matières sucrées et en alcool et en même temps plus chargés de ferments et moins aptes à se défendre. L'addition de l'acide salicylique à la dose de $^1/_{10000}$ en moyenne ($0^{gr}.1$ par litre) après la fermentation alcoolique suffit pour le protéger contre les diverses causes d'altération.

Depuis que le phylloxera a détruit une grande partie des vignobles de la France, les petits vins légers qui n'ont qu'un faible degré alcoolique constituent une partie très-importante de la production vinicole de notre pays; aussi l'emploi de l'acide salicylique s'est-il promptement répandu. On n'estime pas à moins de 5 millions d'hectolitres la quantité de vin salicylé en France au cours de l'année 1880.

Depuis peu, quelques membres du corps médical ont exprimé la crainte qu'à la longue l'usage quotidien d'aliments salicylés ne fût capable d'exercer sur l'économie une action nuisible. Depuis six ans, dans tous les pays, on fait usage d'aliments salicylés : il n'a pas été cité un seul cas d'accident, si léger qu'il fût, qui puisse leur être attribuée.

D'autres personnes se sont demandé si l'usage de l'acide salicylique ne pourrait pas dégénérer en abus, par suite d'emploi de doses excessives tout à fait inutiles et pouvant à la rigueur devenir nuisibles. On a pensé que l'acide salicylique n'exerçait sur ces ferments qu'une action temporaire, une sorte d'anesthésie, ce qui est contraire à la réalité des faits, telle qu'elle résulte de l'étude chimique et de l'observation microscopique.

L'avis de l'Académie, exprimé en dehors de toutes les considérations relatives aux intérêts engagés, ferait faire à la question un pas décisif et hâterait assurément la solution des difficultés qui se sont produites depuis peu à l'occasion de l'emploi de l'acide salicylique pour la conservation des aliments. »

(Commissaires : Boussingault, Fremy, Pasteur.)

— M. le Ministre des affaires étrangères transmet une lettre dans laquelle l'ambassadeur d'Angleterre exprime, au nom de son Gouvernement, le désir de savoir avec quelles autorités françaises la Société royale de Londres pourrait entrer en relations pour arriver à un échange de vues relativement à l'observation du prochain passage de Vénus. — Renvoyée à l'examen de la Commission du passage de Vénus.

— M^{me} Delesse informe l'Académie que, conformément au désir exprimé par M. Delesse, elle offre à la bibliothèque de l'Institut les livres de travail et d'étude de son mari.

— Observations de la comète *f* 1880 (Pechüle), faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour de l'Ouest); par M. G. Bigourdan, communiquées par M. Tisserand.

— Sur une propriété des formes trilinéaires. Note de M. C. Le Paige.

— Sur le principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques. Mémoire de M. G. Lippmann, présenté par M. Jamin.

— Sur le protobromure et le protoiodure de chrome et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. Note de M. H. Moissan.

— Sur les dérivés acétyliques de la cellulose. Note de M. Franchimont, présentée par M. Wurtz.

— Action de l'acide sulfurique sur l'anhydride acétique; par le même.

— Sur un réactif propre à distinguer les ptomaïnes des alcaloïdes végétaux. Résumé de MM. Brouardel et E. Boutmy : « Les ptomaïnes (alcalis cadavériques), présentant en général les plus importants des caractères chimiques et des propriétés physiologiques des alcaloïdes végétaux, peuvent, pour cette raison, être confondues avec ces derniers. Une erreur judiciaire a été commise dans ces derniers temps en Italie, où des experts ont conclu à l'empoisonnement du général X*** par la delphinine lorsqu'ils étaient seulement en présence d'une ptomaïne.

La méthode rationnelle à suivre pour distinguer une ptomaïne d'un alcaloïde végétal ingéré est évidemment de déterminer la totalité des propriétés chimiques et physiologiques du toxique isolé. S'il manque un ou plusieurs des caractères connus de l'alcaloïde végétal dont la présence paraît signalée par l'ensemble des expériences, c'est qu'on est en présence, non de cet alcaloïde, mais d'une ptomaïne qui lui ressemble.

Cette méthode, qui est évidemment la plus sûre, a l'inconvénient d'être longue et délicate et de ne pouvoir être employée que dans le cas où la quantité de poison isolée est assez considérable pour se prêter à une étude complète.

Nous avons cherché un réactif qui permît d'y suppléer au besoin et de la contrôler dans tous les cas, en décelant immédiatement si l'on est en présence d'une ptomaïne ou d'un alcaloïde végétal.

Ce réactif existe : c'est le cyanoferride de potassium. Ce sel, mis en présence des bases organiques pures prises au laboratoire ou extraites du cadavre après un empoisonnement avéré, ne subit aucune modification. Il est, au contraire, ramené instantanément à l'état de cyanoferrure par l'action des ptomaïnes et devient alors capable de former du bleu de Prusse avec les sels de fer.

Lors donc que la méthode de Stas aura permis d'isoler une substance se comportant vis-à-vis de l'iodomercurate de potasse comme le font les alcaloïdes végétaux, si cette substance reste sans action sur le cyanoferride de patassium, on pourra admettre qu'on est en présence d'un alcaloïde végétal et qu'il y a eu empoisonnement. Si, au contraire, le cyanoferride de potassium se trouve réduit, en même temps que la base est précipitée par l'iodomercurate de potasse, on est en présence d'une ptomaïne.

Enfin, suivant que le précipité obtenu, tant avec l'iodomercurate qu'avec le cyanoferride, sera en quantité considérable ou faible, on conclut qu'on est en présence soit d'une ptomaïne abondante et non mélangée, soit d'un mélange de la ptomaïne avec un alcaloïde végétal.

Pour opérer la réaction avec le cyanoferride, on convertit en sulfate la base extraite du cadavre, puis on dépose quelques gouttes de la solution de ce sel dans un verre de montre, qui contient à l'avance une petite quantité de cyanoferride dissous. Une goutte de chlorure de fer neutre versée sur ce mélange détermine la formation du bleu de Prusse, si la base isolée est une ptomaïne. Dans les mêmes conditions, les alcaloïdes végétaux ne donnent pas de bleu de Prusse.

Jusqu'à ce jour, il n'existe d'exception à cette règle générale que pour la morphine, qui

réduit abondamment le cyanoferride, et pour la vératrine, qui donne des traces de réduction. Encore est-il possible que ce dernier fait ait pour cause la présence de traces d'impuretés que nous n'avons pu séparer complètement de la vératrine par nous employée. »

Ce Mémoire a été également présenté à l'Académie de médecine dans sa séance du 9 mai, avec des détails d'analyses très-nombreuses, et une discussion a eu lieu. M. Béchamp y a développé sa théorie des microzymas, qui, on le sait, est en opposition avec celle de M. Pasteur. Les orateurs se sont donné libre cours, M. Pasteur n'allant plus à l'Académie de médecine. Nous allons donner un extrait de la discussion, sauf à y revenir, M. Béchamp ayant demandé à compléter ses premières observations.

Après la lecture du Mémoire de MM. Brouardel et Boutmy, la discussion commence :

M. Colin (d'Alfort) fait observer que les travaux de MM. Brouardel et Boutmy sont très-intéressants en ce sens qu'ils démontrent qu'il peut se développer sur le cadavre des alcaloïdes toxiques, soit au contact de l'air, soit à l'abri de l'air, analogues en cela aux deux grandes classes de microbes de M. Pasteur. On peut se demander, ajoute M. Colin, si dans les liquides altérés il ne se développe pas également des alcaloïdes semblables aux ptomaïnes, quelle part leur revient dans l'action des matières putrides, et s'ils ne jouent pas un rôle dans la production des accidents qu'on voudrait en ce moment mettre entièrement sur le compte des microbes.

M. Brouardel dit qu'il a observé un empoisonnement chez une femme morte après avoir mangé de l'oie farcie. L'analyse des organes de la femme et de l'oie a montré la coexistence du même principe toxique dans le cadavre de la femme et dans les restes de l'oie. M. Brouardel admet qu'il peut se développer dans les liquides de l'organisme un principe toxique, la sepsine, sur laquelle M. Verneuil a appelé jadis l'attention de l'Académie.

M. Colin dit qu'il a été autrefois consulté par la justice au sujet d'accidents survenus chez des personnes ayant mangé de la chair d'un animal malade. On croyait que cet animal était mort du charbon; M. Colin, n'ayant point trouvé les symptômes de cette maladie, fut très-embarrassé pour répondre; il pense que ces accidents pourraient être attribués aux ptomaïnes.

M. Bouley fut un jour appelé à donner une consultation dans une affaire d'accidents survenus par l'usage de la viande d'un veau. Les inspecteurs de la boucherie accusaient le propriétaire, d'une honorabilité incontestable, d'avoir vendu ce veau, le sachant malade, et cet homme fut condamné. Mais M. Bouley ayant démontré que ces accidents pouvaient tenir à ce que le veau, jouissant, pour la première fois, de sa liberté, en avait abusé et s'était surmené par une course folle et que la chair de l'animal avait pu être altérée par suite de ce surmenage, le jugement fut rapporté et le propriétaire absous. Il fait remarquer, à l'encontre des objections de M. Colin, que les microbes et les alcaloïdes peuvent parfaitement coexister et exercer une action toxique indépendante. Du reste, les microbes, qui agissent à doses infinitésimales, ne sauraient être assimilés aux alcaloïdes cadavériques, car il se multiplient dans l'organisme, ce que ne font pas les alcaloïdes.

M. Leroy de Méricourt rappelle que M. Corre, médecin de la marine, a, le premier, attiré récemment l'attention sur la cause des accidents qui suivent l'usage de la chair des poissons dits *toxicophores*. Il attribue ces accidents à l'altération de la chair qui a lieu quelques heures après la mort des poissons. Il faut les manger dès qu'ils sortent de l'eau.

M. Berthelot confirme ce fait.

M. Gautier dit que Selmi (de Bologne) n'est pas le premier qui ait parlé des alcaloïdes de la putréfaction. Dans un ouvrage de chimie physiologique, M. Gautier en avait déjà fait mention. Du reste, il pense qu'il y a lieu de faire de grandes réserves sur la valeur du moyen indiqué par MM. Brouardel et Boutmy pour reconnaître la présence des alcaloïdes de la putréfaction et les distinguer dautres alcaloïdes vénéneux qui ont été ou pourraient être employés dans un but criminel. Certains de ces derniers, tels que la nicotine, doivent exercer sur le cyanoferride de potassium la même action réductrice que celle que l'on a attribuée à la ptomaïne. « C'est ainsi, en effet, que MM. Cahours et A. Etard

viennent de transformer cette nicotine en isodipyridine. Je crois aussi que plusieurs bases pyridiques (et elles sont toutes excessivement vénéneuses) jouissent de la même propriété. A plus forte raison, les bases hydropyridiques. En thèse générale, tout alcaloïde à radical très-oxydable, et en particulier les bases acétoniques et aldéhydiques doivent réduire le ferricyanure de potassium et donner du bleu de Prusse avec le perchlorure de fer. » Quant à la coexistence des microbes avec les alcaloïdes de la putréfaction, il n'y a pas de raisons de ne pas l'admettre; leur action, du reste, ne saurait être assimilée, puisque les premiers agissent à dose infinitésimale, ce que ne font pas les seconds. « Je ne pense donc pas qu'on puisse expliquer, vu la très-faible quantité de ces alcaloïdes, les désordres profonds qui correspondent au développement des maladies virulentes, telles que celles qu'a étudiées plus particulièrement M. Pasteur. Du reste, la formation des microbes précède la production des alcaloïdes dans les matières en voie de se putréfier. »

Enfin, suivant M. Nencki, ces alcaloïdes auraient un rapport très-direct avec les microbes; les ptomaïnes seraient différentes suivant les microbes qui produisent le travail de la putréfaction.

M. J. Guérin fait observer que, dans cette question, il convient de faire la part de l'inconnu. On a généralement une fâcheuse tendance à préjuger la cause des faits. Il existe de nombreuses observations qui établissent que l'altération de substances alimentaires peut déterminer des accidents. Il a observé, il y a trente ans, des accidents graves produits par l'usage de pâtés altérés. On peut trouver, dans les matières putréfiées, d'autres principes que ceux connus actuellement. Cela a de l'importance au point de vue de la médecine légale, et il y a lieu de recommander une plus grande réserve aux médecins experts.

M. Brouardel dit que, dans leur travail, M. Boutmy et lui ont eu pour but précisément de signaler l'existence de ces alcaloïdes de la putréfaction, afin de mettre en garde les experts contre de graves erreurs possibles, la présence des ptomaïnes pouvant donner le change.

M. Colin rappelle que Liebig, dont le nom a fait si longtemps autorité en chimie, a écrit que les ferments étaient capables de se régénérer et de pulluler dans les matières fermentescibles. Il n'y a donc pas de raison pour que ces ferments n'agissent pas à la manière des microbes.

M. Béchamp dit que, depuis longtemps, il s'est étudié à montrer que la cause des fermentations putrides, au lieu d'être extérieure, comme on le croit généralement, est toute interne; il n'est pas besoin de germes atmosphériques pour expliquer ces faits. Ce sont les microzymas, les plus petits des êtres microscopiques, puisqu'il n'en faut pas moins de quinze milliards pour remplir 1 millimètre cube, ce sont, dit-il, les microzymas qui deviennent la cause des accidents attribués à la présence des germes atmosphériques. M. Béchamp se fait fort de démontrer que, dans un pancréas de bœuf, il n'existe pas moins de 130 grammes de ces microzymas. Il y a là, suivant lui, tout un côté de la science qui reste encore dans l'ombre et qu'il s'agit de mettre en lumière. Il ne faut pas étudier seulement les germes venus du dehors, mais tenir compte des microzymas du foie, du pancréas, des poumons, etc. M. Béchamp espère que l'Académie voudra bien lui accorder mardi prochain quelques minutes d'attention.

M. Gautier : « On ne saurait traiter ici incidemment, à propos de la communication qui vient de nous être faite, la grande question des fermentations. Je ne pense pas que les matières putrides, en dehors de leurs organismes, et, spécialement, que les ptomaïnes puissent jouer le rôle que Liebig attribuait aux ferments. Ceux-ci étaient, d'après lui, des matières albuminoïdes en train de se décomposer sous l'influence de l'air et qui transmettaient cette faculté de proche en proche aux matières voisines, protéiques ou non. Mais les ptomaïnes sont des alcaloïdes définis, produits de putréfaction, et par conséquent incapables de se putréfier, à plus forte raison de communiquer cette capacité aux

substances voisines. Leur composition et leurs propriétés les éloignent entièrement des substances albuminoïdes.

Quant à penser que tel ou tel ferment est plus apte à se développer dans les divers milieux que chaque alcaloïde constitue, je rappellerai que, bien loin d'aider au développement des fermentations et des putréfactions, les produits dérivés de la reproduction active des ferments finissent par enrayer cette reproduction et l'entravent toujours, et qu'entre autres choses, la putréfaction s'arrête au bout de quelque temps en vase clos. »

La discussion est renvoyée à la prochaine séance.

— Dans la séance du 17 mai, M. A. Gautier a complété ses observations sur le réactif de MM. Brouardel et Boutmy par la communication suivante, qu'il a envoyée au président, ne pouvant venir lui-même à la séance.

« *Peut-on distinguer aujourd'hui les alcaloïdes cadavériques des autres alcaloïdes naturels ou artificiels?* par M. A. Gautier.

La *réaction* indiquée par MM. Brouardel et Boutmy dans la dernière séance, *pour distinguer les alcaloïdes cadavériques des véritables alcaloïdes végétaux* avec lesquels leurs propriétés physiologiques et même chimiques peuvent quelquefois les faire confondre, présente un intérêt pratique très-réel; elle se vérifie en effet le plus généralement. A la longue liste des alcaloïdes cités par ces auteurs comme ne donnant pas de bleu de Prusse quand on les traite successivement par le ferricyanure de potassium et le perchlorure de fer, je puis ajouter, d'après mes propres observations, les alcaloïdes suivants :

L'*anémonine*, réaction nulle;
La *cryptopine*, verdissement très-lent;
L'*hellénine*, rien;
La *pilocarpine*, lent verdissement;
La *peltiérine*, de même;
La *quinidine*, très-lent verdissement;
La *sabadilline*, rien.

Les alcalis végétaux, pour lesquels la réaction indiquée m'a paru pouvoir devenir douteuse, sont :

L'*hyoscyamine*, qui verdit par l'addition successive des réactifs et donne une petite quantité de bleu de Prusse;

L'*émétine*, qui après avoir précipité par le ferricyanure, donne très-lentement un faible précipité bleu;

L'*igasurine*, qui donne lentement aussi un peu de bleu de Prusse;

La *vératrine*, qui donne une trace de bleu;

La *colchicine*, qui brunit fortement par le ferricyanure et fournit ensuite avec le perchlorure de fer un précipité vert;

La *nicotine*, qui, en solution saline un peu concentrée, verdit, bleuit, puis donne lentement du bleu de Prusse;

L'*apomorphine*, qui dérive, comme on sait, de la morphine par soustraction d'une molécule d'eau, donne comme cette base un abondant précipité de bleu de Prusse.

Il est bon toutefois de remarquer que la plupart des alcaloïdes naturels réduisent très-lentement le ferricyanure et donnent du bleu de Prusse. Mais cette réaction lente, qui demande plusieurs heures ou plusieurs jours, ne saurait se confondre avec celle des ptomaïnes, qui est immédiate.

J'ai essayé aussi au même point de vue quelques substances actives ou très-toxiques naturelles, non alcaloïdiques :

La *thérobromine*, qui verdit à peine;
La *cubébine*, réaction nulle;
La *coryamyrtine* cristallisée de Riban, réaction nulle;
La *digitaline* cristallisée d'Homolle, réaction nulle;
La *picrotoxine*, qni verdit faiblement.

Il n'est pourtant pas douteux que plusieurs autres alcaloïdes naturels, une *pelletiérine*, peut-être, et l'*ergotine* essayées, je crois, par M. Tanret, les trois alcaloïdes cités par Hesse comme réduisant le réactif cupropotassique, etc., doivent être jointes à la morphine et aux bases à réaction douteuse qui précèdent, dans la liste des alcaloïdes naturels qui donnent immédiatement ou plus lentement la réaction indiquée.

Mais, comme je l'avais prévu, un grand nombre d'alcaloïdes artificiels très-vénéneux se comportent sous l'action successive du ferricyanure de potassium et des persels de fer, à la façon des ptomaïnes.

1° Dans la série des *bases phényliques*, j'ai essayé :

L'*aniline*, qui bleuit et donne lentement du bleu de Prusse ;
La *méthylaniline*, qui fournit un précipité bleu immédiat ;
La *paratoluidine*, qui se comporte comme l'aniline ;
La *diphénylamine*, qui donne le précipité de bleu de Prusse ;

La plupart de ces bases se conduisent donc, à ce point de vue, comme des ptomaïnes.

2° La *naphtylamine* donne aussi le précipitée bleu.

3° Dans la série des *bases pyrridiques* et de leurs dérivés, j'ai observé que :

La *pyrridine* bleuit par le mélange des réactifs et donne ensuite du bleu de Prusse ;
La *collidine* se comporte de même ;
L'*hydrocollidine* donne un précipité bleu immédiat et abondant ;
L'*isodipyrridine* donne lentement la même réaction.

Enfin, dans deux séries différentes des précédentes :

4° La *diallylène-diamine* donne un précipité bleu assez rapidement ;

L'*acétonamine* bleuit par le mélange des réactifs et donne ensuite peu à peu le précipité bleu de Prusse.

On voit combien la réaction est générale. Elle ne saurait caractériser l'origine cadavérique d'un alcaloïde, car elle s'applique à la fois à des bases phényliques, à la naphtylamine, aux alcaloïdes pyrridiques et hydropyrridiques, allyliques, acétoniques et certainement aldéhydiques. La plupart de ces alcaloïdes sont, je le répète, très-vénéneux, et quelque-uns ont quelquefois produit de graves accidents et même entraîné la mort.

Quoi qu'il en soit, la réaction s'applique à toutes les bases cadavériques essayées, tandis qu'elle est négative avec la très-grande majorité des bases naturelles. Elle restera comme un précieux moyen de distinguer, dans les cas douteux, un alcaloïde artificiel ou cadavérique d'un alcaloïde naturel doué de propriétés chimiques et physiologiques analogues.

— Sur une combinaison d'iodoforme et de strychnine. Note de M. Lextrait, présentée par M. Chatin. — « Lorsqu'on sature de strychnine une solution concentrée et chaude d'iodoforme dans l'alcool, la liqueur se décolore par le refroidissement et laisse déposer peu à peu de longues aiguilles prismatiques.

Ces cristaux sont une combinaison d'iodoforme et de strychnine. Le procédé le plus commode pour les obtenir consiste à prendre 5 grammes d'iodoforme cristallisé et 12 grammes de strychnine ; on les fait dissoudre dans environ 500 centimètres cubes d'alcool à 85 degrés centésimaux, à une température un peu inférieure à son point d'ébullition. La dissolution effectuée, on laisse refroidir dans un vase fermé ; au bout de vingt-quatre heures, on recueille les cristaux qui se sont déposés, on les lave avec une petite quantité d'alcool, on les essore rapidement entre des feuilles de papier buvard, enfin on les dessèche à l'abri de l'air et de la lumière.

Le produit ainsi préparé résulte de la combinaison de 1 équivalent de strychnine avec 3 équivalents d'iodoforme et correspond à la formule $(C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4})^{3}C^{2}HI^{3}$.

Il prend naissance également lorsqu'on met en présence la strychnine avec des quantités variables d'iodoforme.

La combinaison de strychnine et d'iodoforme est très-altérable; la lumière la décompose à la longue en mettant de l'iodoforme en liberté.

L'eau ne la dissout ni à chaud ni à froid. L'alcool à 98 degrés centésimaux en dissout $3^{gr}.40$ par litre à 15 degrés; cette solubilité croît avec la température. L'éther et le chloroforme la dissolvent facilement; mais les solutions ne tardent pas à être colorées par de l'iode devenu libre.

La chaleur commence à la détruire vers 90 degrés; la masse prend une teinte jaune de plus en plus foncée; à 130 degrés elle noircit; il y a en même temps une élévation brusque de température.

L'eau bouillante détruit la combinaison; de l'iodoforme distille, et il reste un résidu de strychnine. L'alcool la dissocie partiellement, de telle manière qu'il n'est pas possible de la purifier par des cristallisations répétées sans en détruire une certaine proportion. Les acides étendus mettent de l'iodoforme en liberté et forment des sels de strychnine.

Avec la quinine, il paraît se former un composé analogue : une solution alcoolique de quinine et d'iodoforme, contenant un excès d'alcaloïde, se partage, lorsqu'on la concentre convenablement, en deux couches : l'une, qui surnage, est incolore et ne renferme que de la quinine; l'autre, plus dense, est colorée en jaune et devient gélatineuse, sans qu'à aucun moment il s'en sépare de l'iodoforme; à la longue, elle finit par se solidifier tout en restant amorphe. Cette matière semble être une combinaison de quinine et d'iodoforme; mais il ne m'a été possible de l'obtenir que mélangée d'un excès de quinine. »

— Sur quelques feldspaths de la vallée de Bagnères-de-Luchon (Haute-Garonne). Note de M. E. Filhol.

— Sur les effets physiologiques et pharmacothérapiques des inhalations d'oxygène. Note de M. G. Hayem.

« 1° *Effets physiologiques.* — L'oxygène, administré sous la forme d'inhalations, à la dose de 40 à 90 litres par jour, prise en deux fois et mélangée avec une quantité indéterminée d'air ordinaire, produit une stimulation assez énergique des fonctions dites *de nutrition.*

Il augmente l'appétit, élève très-légèrement la température, accélère la circulation et accroît le poids du corps.

2° *Effets pharmacothérapiques.* — *a. Chlorose.* — L'oxygène rend des services incontestables aux chlorotiques atteintes de troubles digestifs. Il ranime l'appétit, fait cesser les vomissements quand il en existe, réveille le mouvement d'assimilation, fait augmenter le poids du corps.

Les malades satisfaisant leur appétit, devenu souvent considérable, les analyses d'urine indiquent alors un accroissement dans la quantité d'urée éliminée. Celle-ci s'est élevée chez quelques malades de 10 à 35 grammes, et même 40 grammes, dans les vingt-quatre heures.

Les inhalations d'oxygène constituent néanmoins un auxiliaire utile du traitement de la chlorose par les ferrugineux. Elles sont particulièrement indiquées quand les troubles gastriques, si prononcés dans certains cas, empêchent les ferrugineux d'être convenablement supportés.

Leur action sur la nutrition générale est analogue à celle de l'hydrothérapie, qui stimule également le mouvement nutritif et la formation des globules rouges, sans modifier d'une manière sensible les altérations individuelles de ces éléments. Ce dernier moyen doit être aussi considéré comme un adjuvant du traitement par le fer.

b. Vomissements. — Les inhalations d'oxygène se caractérisent surtout, au point de vue pharmacothérapique, par leurs effets sur le phénomène *vomissement.*

Quelle que soit sa cause, le vomissement est souvent suspendu après une ou deux séances d'inhalations, et, lorsqu'il n'est pas entretenu par une lésion organique de l'estomac, la continuation de ces inhalations parvient, en général, à le supprimer d'une manière définitive.

— Sur un prochain voyage scientifique à la pêcherie de baleines de Vadsô. Note de M. Pouchet, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Migration du puceron du peuplier. Note de M. J. LICHTENSTEIN.

— Trichines enkystées dans les parois intestinales du porc. Note de M. J. CHATIN, présentée par M. Milne-Edwards.

— Études sur quelques points de l'anatomie du *Sternaspis scutata*. Note de M. MAX. RIETSCH, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— M. J. BAUDOIN communique l'observation qu'il a faite de deux météores, le mercred, 27 avril 1881, à une heure trente minutes du matin, près le Nouvion-en-Thiérache.

— Épuration des eaux d'égout. En présentant un ouvrage de M. DURAND CLAYE sur l'épuration des eaux d'égout de Dantzig, de Berlin et de Breslau, M. Bouley émet l'avis que, malgré les découvertes de M. Pasteur sur les agents de contagion, on doit adopter le système qui consiste à irriguer les champs avec le mélange des vidanges et des eaux d'égouts. Plusieurs académiciens, MM. Pasteur, Fremy, Dumas, Wurtz, Boussingault, protestent contre cette conclusion et sont d'avis que les éléments d'une discussion utile font encore défaut. Les *Comptes-rendus* ne disent pas un mot de cette discussion que nous empruntons à *La Nature*.

Séance du 9 mai. — Réponse à quelques critiques relatives à la Note du 21 février (1) sur la parallaxe du Soleil; par M. FAYE. — « Dans une des dernières séances, j'ai annoncé à l'Académie que la parallaxe du Soleil pouvait être dès aujourd'hui déterminée à $^1/_{100}$ de seconde près; j'ai donné 8″.82 comme moyenne de dix déterminations indépendantes, en déclarant que j'adopterai, pour ma part, 8″.813, donné par les deux méthodes physiques de M. Fizeau et de M. Foucault, combinées avec la constante de l'aberration de Struve.

Ce fait considérable et fort inattendu paraît n'avoir pas été bien compris en Angleterre, si j'en crois du moins le compte-rendu de la dernière séance de la Société royale astronomique de Londres, dans le cours de laquelle certaines critiques m'ont été adressées par des astronomes éminents. Je demande à l'Académie la permission de leur répondre, fort étonné d'ailleurs d'avoir à revenir sur une question si simple et si nettement tranchée par les documents existants.

On a été tellement surpris de l'annonce que j'ai faite de la véritable parallaxe du Soleil, avec preuves à l'appui, que mes honorables contradicteurs, dont les idées n'avaient pas pris cette direction, ont paru croire que j'avais choisi exprès pour les plus faibles nombres. Si j'avais agi ainsi, j'aurais perdu tout le bénéfice du puissant procédé que j'ai employé, et je n'aurais abouti qu'à me faire à moi-même une grossière illusion. La règle que j'ai suivie, lorsque je me trouvais en présence de plusieurs valeurs provenant d'une même méthode, c'était de prendre la dernière en date, parce qu'il y avait à présumer que le dernier venu aurait profité de l'expérience de ses devanciers ou bien aurait mis en œuvre des observations nouvelles.

C'est ainsi que, pour la parallaxe déduite des observations de Mars, j'ai pris le nombre 8″.85 de M. Newcomb, et non le nombre antérieur 8″.94 de M. Stone. Si j'avais adopté ce dernier, ma parallaxe n'en aurait pas tant changé pour cela qu'on semble le croire en Angleterre : il m'aurait fallu l'augmenter de 0″.009. M. Stone me permettra-t-il de lui faire remarquer que, dans la même séance, M. Christie a donné lecture d'un Mémoire par lequel M. Gill présente 8″.78 comme un résultat certain des observations de Mars en 1877. Si l'on veut adopter ce dernier nombre, je devrai diminuer ma parallaxe de 0″.007, et, si l'on m'autorise à prendre la moyenne, je retombe sur mon nombre, à $^1/_{1000}$ de seconde près. »

M. Faye continue avec le même avantage ses citations et termine en maintenant ses calculs et priant ses critiques de les analyser, comme ils voudront, certain d'avance qu'ils retrouveront ses mêmes chiffres et conclueront comme lui.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, avril, p. 349.

— Sur le nitrate de diazobenzol; par MM. Berthelot et Vieille. — « Le nitrate de diazobenzol est une matière explosive, solide, cristallisée, répondant à la formule :

$$C^{12}H^{4}Az^{2}, AzO^{6}H$$

le diazobenzol lui-même est un composé diazoïque, un nitrile dérivé de l'aniline et de l'acide nitreux :

$$C^{12}H^{7}Az + AzO^{4}H - 2H^{2}O^{2}$$

C'est un corps type parmi les substances explosives, attendu qu'il représente le résidu de deux générateurs azotés, qui ont perdu, l'un son oxygène, l'autre une partie de son hydrogène, dans l'acte de la combinaison; mais une portion notable de l'énergie elle-même des éléments perdus par ces générateurs subsiste dans le résidu diazoïque; elle rend compte de son caractère explosif.

Le nitrate de diazobenzol a été proposé comme amorce. Il est fort employé aujourd'hui, dans l'industrie, pour la fabrication des matières colorantes. Nous en avons étudié la chaleur de formation, la chaleur de détonation et la chaleur de combustion, la densité, ainsi que les pressions développées en vases clos; le tout conformément au programme général, adopté pour l'étude des matières explosives, et dont nous avons fait l'application précédemment au fulminate de mercure.

Chaleur de détonation. — Nous désignons par là la chaleur dégagée par l'explosion pure et simple du nitrate de diazobenzol, explosion qui donne lieu à des produits complexes. On a opéré cette explosion au sein d'une atmosphère d'azote, dans la bombe d'acier précédemment décrite, le feu étant communiqué par l'ignition galvanique d'un fil fin de platine. On a trouvé (deux expériences concordantes), pour 167 grammes : $+ 114^{cal}.8$, soit $+ 687^{cal}.7$ par kilogramme.

Le volume des gaz produits (volume réduit) était $817^{lit}.8$ par kilogramme, ou $136^{lit}.6$ par équivalent.

Tensions en vases clos. — Pour achever de définir l'explosion du nitrate de diazobenzol, il reste à mesurer les pressions développées par cette explosion.

Nous avons exécuté cette mesure au moyen de *crusher* et conformément aux méthodes décrites à l'occasion du fulminate de mercure. Les résultats ont été les suivants :

Densité de chargement.	Poids de la charge.	Pression en kilogrammes par centimètre carré.	Pression avec le fulminate.
	gr	kgr	kgr
0.1	2.27	990	480
0.2	4.74	2317	1730
0.3	7.11	4581	2700

Dans la dernière expérience faite avec le nitrate de diazobenzol, ce nitrate remplissait tout l'espace vide, et le tube d'acier a été fêlé.

Ces pressions sont très-supérieures à celles que développe l'explosion du fulminate, pour une même densité de chargement. Au contraire, le fulminate détonant dans son propre volume développerait une pression bien plus grande (44,000 kilogrammes, au lieu de 15,000 kilogrammes par centimètre carré), en raison de sa grande densité. Les effets de destruction devront donc différer avec les deux explosifs, suivant les densités de chargement. La grande vivacité du nitrate de diazobenzol le rend en tous cas plus dangereux; elle peut lui assurer certains avantages dans la pratique; mais la conservation de ce corps sous l'influence de la lumière ou de l'humidité est plus difficile. »

— Sur un nouveau dérivé de la nicotine, obtenu par l'action du sélénium sur cette substance; par MM. A. Cahours et A. Étard. — Dans l'action du sélénium sur la nicotine, il se forme deux corps principaux, de l'hydrocollidine et de l'isodipyridine, accompagnés de matières résineuses non déterminées, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque à l'état de combinaison sélenhydrique. C'est là un fait singulier, et, à notre connaissance,

nouveau, que nous signalons à l'attention des chimistes; le sélénium peut enlever de l'azote à une substance organique.

« Plusieurs interprétations peuvent s'appliquer à ce fait. Voici celle qui nous paraît la plus vraisemblable. Le sélénium, agissant sur la nicotine comme le soufre, tend à lui enlever de l'hydrogène par voie de substitution et sous la forme d'acide sélenhydrique; il se produit ainsi de l'isodipyridine :

$$C^{20}H^{14}Az^{2} + Se^{4} = 2\,Se^{2}H^{2} + C^{20}H^{10}Az^{2}$$

L'acide sélénhydrique prenant naissance dans cette réaction peut se fixer sur la nicotine non attaquée pour donner, sur un des azotes de cette molécule diacide, un sélénhydrate qui emporte 1 atome d'azote, le groupement d'un séléniure ammonique pouvant présenter une stabilité plus grande que les affinités qui relient cet azote au reste de la molécule. En même temps, l'hydrogène sélénié devient une source d'hydrogène pour les transformations qui peuvent se faire ultérieurement. »

— Sur les diviseurs des fonctions des périodes des racines primitives de l'unité. Note de M. Sylvester.

— Sur les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote, liquéfiés en présence d'un liquide sans action chimique sur ces corps simples. Note de MM. L. Cailletet et P. Hautefeuille. — On se souvient des expériences par lesquelles M. Pictet a tenté de déterminer la densité de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote liquides. MM. Cailletet et Hautefeuille les ont beaucoup simplifiées en opérant, non plus sur ces gaz pris à l'état pur, mais préalablement mélangés avec l'acide carbonique ou le protoxyde d'azote (1). La liquéfaction du mélange est, on le sait, relativement très-facile, et comme on connaît la densité de l'acide carbonique et celle du protoxyde d'azote, la densité des gaz étudiés est facilement déterminée.

Les densités de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène liquéfiés, prises à deux températures sous une même pression, permettent de constater que les coefficients de dilatation de ces corps sont assez peu différents pour que ces densités soient sensiblement dans les mêmes rapports à 0 degré et à — 23 degrés. Les densités ont donc été prises à des températures et à des pressions pour lesquelles ces liquides sont comparables entre eux; elles permettet de calculer les rapports des volumes atomiques de ces trois corps.

Ces volumes atomiques sont 17 pour l'oxygène, 30.3 pour l'hydrogène et 31.8 pour l'azote, si l'on divise chacun des poids atomiques de ces corps ($O = 16$, $H = 1$, $Az = 14$) par sa densité à — 23 degrés (0.89, 0.033 et 0.44).

L'oxygène, l'hydrogène et l'azote gazeux s'écartent très-inégalement de la loi de Mariotte aux pressions employées dans nos expériences (275 atmosphères, 300 atmosphères), et il n'y a plus, dans ces conditions, de rapports simples entre les poids atomiques de ces gaz et leurs densités. Mais il suffit, ainsi que nous l'avons fait, de déterminer le changement d'état par abaissement de température en présence d'un gaz facilement liquéfiable, pour que l'on constate une fois de plus que ce que M. Dumas a appelé le *volume atomique d'un corps* est une donnée qui peut servir à mettre en évidence une relation positive entre sa densité et son poids équivalent. Si, comme le pense M. Stas (2), on ne peut se fonder sur une *loi de condition* pour la détermination du vrai rapport des poids atomiques, les volumes atomiques perdent de leur importance; la loi de Dulong et Petit même ne conserve la sienne que pour les gaz parfaits. Cependant, les volumes atomiques, que nous avons calculés, méritent, même à ce point de vue, de fixer l'attention, car ils fournissent des nombres qui sont sensiblement égaux quand ils ne sont pas doubles des volumes atomiques assignés à leurs isomorphes.

Le volume atomique de l'azote à — 23 degrés (3) est à peu près le double de celui du

---

(1) Voir leur premier Mémoire dans le précédent numéro, *Moniteur scientifique*, mai, p. 489, livr. 473.

(2) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2e série, t. L, n° 12; 1880.

(3) Cette température n'est pas assez basse pour que les volumes atomiques de l'oxygène et du soufre soient égaux : nous avons trouvé pour le volume atomique de l'oxygène 17; on admet pour celui du soufre 16.

phosphore ; ces volumes seraient à peu près égaux, si l'on prenait pour poids atomique du phosphore 62.8, c'est-à-dire la densité de sa vapeur rapportée à l'hydrogène.

De même, le volume atomique de l'hydrogène à — 23 degrés est un peu supérienr au double du volume atomique du magnésium, auquel M. Dumas a déjà comparé l'hydrogène. Si l'expérience apprend que le magnésium à l'état de vapeur possède une densité quarante-huit fois plus grande que celle de l'hydrogène, l'anomalie observée dans la famille de l'azote tant à l'état gazeux qu'à l'état liquide et attribuée au dédoublement de la molécule de l'azote se reproduirait avec les mêmes caractères dans la famille dont l'hydrogène est le premier terme.

Les volumes atomiques de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène liquéfiés diffèrent beaucoup, ainsi qu'on devait s'y attendre, de ceux qu'on a déduits des volumes moléculaires des combinaisons dans lesquelles ces corps simples sont engagés. On sait que M. Kopp a donné plusieurs volumes atomiques pour les corps qui nous occupent. Les déterminations numériques, que nous venons d'effectuer dans le laboratoire de chimie de l'École Normale supérieure, combinées avec celles de ce savant, permettront de se rendre compte des contractions corrélatives des principales combinaisons de ces corps entre eux ou avec ceux des autres éléments qui sont connus à l'état liquide ou à l'état solide. »

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section d'économie rurale, en remplacement de feu M. Kuhlmann.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 48 :

M. de Gasparin obtient...........	41	suffrages.
M. de Monget —	3	—
M. Grandeau —	3	—

Il y a un bulletin blanc.

M. de Gasparin, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu, un peu en souvenir de son père.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de Commissions de prix chargées de juger les Concours de l'année 1881.

— Du déplacement d'une figure de forme invariable dans son plan. Mémoire de M. Dewulf, présenté par M. Résal.

— Sur le rendement des piles secondaires. Note de M. E. Reynier.

— M. Frédéric Romanet du Caillaud transmet à l'Académie des graines de deux espèces de vignes chinoises découvertes, en 1872, par M. l'abbé Armand David, dans la province de Chen-si. — « Au moment où M. David visita les parties du Chen-si, dont ces vignes sont indigènes, le sol était couvert de neige. Dans la région de la *Spinovitis Davidi*, la neige a commencé à paraître vers la mi-novembre; dans celle de la *Vitis Romaneti*, elle n'était pas entièrement fondue le 8 mars.

J'ai déjà semé ou fait semer des graines de ces vignes en différents départements. J'espère qu'elles germeront et que ces vignes pourront être acclimatées en France. Si l'on y réussit et qu'elles puissent résister au phylloxera, leur culture pourra, je crois, être précieuse, surtout pour les terrains granitiques. »

— M. le Secrétaire perpétuel présente le numéro de juin 1880, du *Bulletin* du prince Boncompagni, et un volume des *Annales de l'Observatoire de Paris*, contenant les observations de 1878.

— Observations des satellites de Saturne, faites à Toulouse en 1879 et 1880. Communiquées par M. B. Baillaud.

— Observations, éléments et éphémérides de la comète *a*, 1881 (découverte par M. Lewis Swift, le 31 avril); par M. Bigourdan. Présentés par M. Mouchez.

— Sur un système d'équations différentielles. Note de M. Halphen, présentée par M. Hermite.

— Sur les formes trilinéaires. Note de M. C. Le Page.

— Sur quelques mesures actinométriques faites dans les Alpes en 1880. Note de M. Puiseux, présentée par M. Mouchez.

— Action de la lumière sur les corps phosphorescents. Lettre de M. Clemandot à M. Dumas.

— Action de la lumière sur le bromure d'argent. Note de M. G. Noel.

— Action de l'acide carbonique sur la baryte et la strontiane. Note de M. F.-M. Raoult. « Dans une récente communication, j'ai annoncé que la chaux, portée vers la température de 550 degrés, dans de l'acide carbonique à la pression atmosphérique, absorbe ce gaz avec une rapidité extraordinaire et devient rouge de feu par suite de la chaleur dégagée.

J'ai constaté récemment que la baryte et la strontiane caustiques, placées dans les mêmes conditions, absorbent également l'acide carbonique avec beaucoup d'avidité et deviennent rapidement incandescentes. Le phénomène est particulièrement brillant avec la baryte, dont plusieurs points s'échauffent jusqu'au *rouge blanc*. L'expérience, faite simultanément sur ces trois bases, placées dans trois ballons de verre de 200 centimètres cubes de capacité et portées préalablement à la température convenable par de bonnes lampes à alcool, montre d'ailleurs d'une manière bien évidente que la baryte devient plus lumineuse que la strontiane et celle-ci plus que la chaux. Les températures, déterminées au moyen du pyromètre platine-palladium de M. Ed. Becquerel, ont été : 900 degrés avec la chaux, 1050 degrés avec la strontiane, 1200 degrés avec la baryte. Il est probable qu'en opérant sur de plus grandes masses on obtiendrait des températures plus élevées. »

— Sur les produits de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acroléine. Note de M. P. Van Romburgh, présentée par M. Wurtz.

— Sur la nature des troubles produits par les lésions corticales du cerveau. Note de M. L. Couty, présentée par M. Vulpian. — La conclusion des nombreuses expériences faites par l'auteur est celle-ci : « La théorie des localisations n'est pas plus acceptable au point de vue anatomique qu'au point de vue physiologique, et il faut chercher une autre explication des effets des lésions cérébrales. »

— Sur l'action toxique du suc de manioc. Note de M. Lacerda, présentée par M. Vulpian. D'après l'auteur, on a exagéré beaucoup l'action toxique de ce suc, que l'on représente comme due à un agent toujours semblable à lui-même et dont on a assimilé les effets à ceux de l'acide cyanhydrique. D'après nos expériences, dit l'auteur, « nous pouvons simplement conclure que le suc de manioc est relativement peu toxique, même pour les variétés les plus nuisibles, et nous devons aussi admettre que les accidents, lorsqu'ils existent, paraissent être produits par une action sur le système nerveux central, qui, suivant les cas, pourra avoir une forme ou un siège prédominant assez irréguliers. Il reste à chercher le mécanisme et la nature de cette action, comme aussi les raisons de ces variations. Il nous semble probable que le suc de manioc se transforme dans l'organisme en des produits divers, qui seuls auraient une action toxique ; mais cette induction nécessite de nouvelles expériences pour être vérifiée. »

— Du rôle des courants marins dans la distribution géographique des mammifères amphibies, et particulièrement des otaries. Note de M. E.-L. Trouessart, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Des mouvements des sucs et des divers organes des plantes rapportées à une cause unique : les variations de la tension hydrostatique. Note de M. A. Barthelemy.

— M. E. Maumené adresse la description et le dessin d'un « appareil de gazolyse. » Rien de plus au *Compte-rendu*.

— M. Mascart informe l'Académie que, pour prendre part à une entreprise internationale d'observations simultanées sur le magnétisme terrestre et la physique du globe, M. l'amiral Cloué, ministre de la marine, organisera probablement une expédition dans les îles voisines du cap Horn. Il exprime le vœu que les missions chargées d'observer le

passage de Vénus, et dont le départ aura lieu à la même époque, fassent également des observations magnétiques.

Séance du 16 mai. — Observations méridiennes de petites planètes, faites à l'Observatoire de Greenwich et à l'Observatoire de Paris. — Communiquées par M. MOUCHEZ.

— Nébuleuses découvertes et observées à l'Observatoire de Marseille; par M. E. STEPHAN.

— Sur la présence supposée des Protéacées d'Australie dans la flore de l'Europe ancienne. Note de M. G. DE SAPORTA.

— M. BERTHELOT présente la deuxième édition de son *Traité élémentaire de chimie organique*, faite en collaboration avec M. Jungfleisch. Ce Traité est publié en deux volumes in-8° par DUNOD; il est enrichi de nombreuses figures.

— Papa BOUSSINGAULT présente un Mémoire : *Sur la dissociation de l'acide des nitrates pendant la végétation accomplie dans l'obscurité.* Le Mémoire paraîtra dans les *Annales de chimie et de physique.*

— Rapport sur un Mémoire de M. GRAEFF, relatif à une série d'expériences faites au réservoir de Furens, sur l'écoulement des eaux; par M. TRESCA, rapporteur.

— Sur la transformation de la morphine en codéine et en base homologue. Note de M. E. GRIMAUX. — « La formule de la morphine, $C^{17}H^{19}AzO^3$, et de la codéine $C^{18}H^{21}AzO^3$, montre que ces deux bases diffèrent entre elles par CH^2, et que la codéine peut être considérée comme dérivant de la morphine par substitution d'un groupe CH^3 à un atome d'hydrogène.

Un chimiste anglais, M. How, essaya, en 1853, l'action de l'iodure de méthyle sur la morphine; mais il obtint un isomère de l'iodhydrate de codéine, ne présentant aucun des caractères d'un sel d'alcaloïde, ne précipitant ni par l'ammoniaque ni par la potasse, se comportant comme un iodure d'ammonium quaternaire.

Plus récemment, MM. Matthiessen et Wright ont précisé la relation de la morphine et de la codéine; en chauffant la morphine avec l'acide chlorhydrique, ils lui ont enlevé les éléments de l'eau et l'ont convertie en apomorphine; la codéine, soumise au même traitement, fournit également de l'apomorphine et en outre du chlorure de méthyle. Ils ont donc admis dans la morphine l'existence d'un groupement alcoolique OH et dans la codéine celle d'un groupement OCH^3; mais rien n'indiquait la possibilité du passage de l'une des bases à l'autre.

En considérant les diverses réactions de la morphine, ses propriétés réductrices, sa solubilité dans la potasse, l'eau de chaux, l'eau de baryte, la coloration qu'elle prend avec les sels ferriques, j'ai pensé qu'elle se rapprochait des phénols par ces caractères. La morphine serait un corps de fonction complexe, renfermant au moins un oxyhydrile phénolique, et la codéine serait alors l'éther méthylique de la morphine, considérée comme phénol.

Pour tenter cette transformation, il ne restait donc qu'à appliquer le procédé connu, c'est-à-dire à chauffer la morphine avec de la potasse ou de la soude alcoolique et de l'iodure de méthyle.

En employant 1 molécule de morphine dissoute dans de l'alcool renfermant 1 molécule de soude, ajoutant 2 molécules d'iodure de méthyle et chauffant doucement le mélange, on constate une vive réaction, qui se termine au bout de quelques instants. Le phénomène a bien lieu dans le sens prévu, mais il se complique d'une réaction secondaire. Au lieu de codéine libre, on obtient l'iodométhylate de codéine $CH^3I, C^{17}H^{18}AzO^2(OCH^3)$, dont le rendement est de 85 pour 100 du rendement théorique. En même temps qu'il y a double décomposition entre l'iodure de méthyle et la morphine sodée, une autre portion de l'iodure de méthyle se fixe directement sur la molécule.

Le corps ainsi obtenu est absolument identique avec le produit d'addition de la codéine et de l'iodure de méthyle, auquel on l'a attentivement comparé. Il est, en effet, facile à

caractériser; presque insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau bouillante, il s'en sépare sous deux formes différentes, suivant les conditions et la cristallisation; par refroidissement lent, il est en cristaux durs, transparents, anhydres, assez volumineux; par refroidissement rapide, en fines aiguilles soyeuses, renfermant de l'eau de cristallisation.

Pour obtenir de la codéine libre, il faut donc employer une quantité moitié moindre d'iodure de méthyle; effectivement, en épuisant par l'éther le produit de la réaction, on retire de la codéine, mais le rendement est très-faible : 20 grammes de morphine ont donné seulement 2 grammes de chlorhydrate de codéine. C'est que, en raison de la grande tendance de l'iodure de méthyle à se fixer sur les alcaloïdes, une majeure partie s'est unie à la morphine pour former de l'iodométhylate de morphine sodée, tandis qu'une faible quantité seulement a réagi par double décomposition. Il est facile de prouver que le phénomène se passe ainsi, car, après avoir enlevé la codéine par l'éther, on peut extraire du résidu de l'iodométhylate de morphine ou, en le traitant par une nouvelle quantité d'iodure de méthyle, le convertir en iodométhylate de codéine.

La codéine a été purifiée par les moyens ordinaires : transformation en chlorhydrate, décomposition de ce sel par la potasse, cristallisation dans l'éther anhydre ou dans l'alcool faible.

Elle présente alors tous les caractères de la codéine extraite de l'opium : la composition centésimale; le point de fusion fixé à 153 degrés; la solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther; la nature des sels qui sont précipités par la potasse, mais non par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins; enfin la forme cristalline, que M. Friedel a eu l'obligeance de déterminer.

La difficulté d'obtenir des rendements notables en codéine provient, avons-nous dit, de la rapidité avec laquelle l'iodure de méthyle s'unit par addition à la morphine et à la codéine. En essayant sur ces bases l'action de l'iodure d'éthyle, j'ai constaté que celui-ci ne s'y unit directement qu'avec une grande lenteur; il a donc semblé probable qu'en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la morphine sodée on obtiendrait une morphine éthylée, homologue de la codéine, dont le rendement serait beaucoup plus avantageux : c'est ce qui a lieu en effet.

En opérant avec l'iodure d'éthyle comme on l'avait fait avec l'iodure de méthyle, on extrait, suivant le même procédé, une base nouvelle, $C^{19}H^{23}AzO^{3}$, homologue de la codéine, et qui représente l'éther éthylique de la morphine, considérée comme phénol; le rendement est de 40 à 45 pour 100 du poids de la morphine. La nouvelle base s'obtient cristallisée avec 1 molécule d'eau; elle est en belles lames dures, brillantes, un peu moins solubles dans l'eau bouillante que la codéine (elle exige trente-cinq à quarante fois son poids d'eau), très-solubles dans l'éther et dans l'alcool; elle fond, à 83 degrés, en un liquide limpide qui ne cristallise pas par solidification, mais se prend en une masse vitreuse, transparente et incolore; maintenue à 100 degrés, elle s'altère en brunissant. Elle est précipitée de ses sels par la potasse et les carbonates alcalins, mais n'est pas précipitée par l'ammoniaque. Le *chlorhydrate* est en fines aiguilles groupées en mamelons.

La codéine est donc un éther méthylique de la morphine, et l'on peut obtenir avec cette dernière une série de bases nouvelles dont la codéine est le type et la morphine le *substratum*, série aussi nombreuse que la série des éthers d'un alcool.

Ces bases étant des analogues de la codéine, je proposerai de leur donner le nom générique de *codéines*; les codéines seraient les éthers de la morphine. L'éther méthylique est la *codométhyline* ou, plus simplement, la codéine; l'homologue que je viens de décrire est l'éther de la série éthylique, la *codéthyline*.

J'ai l'intention de préparer quelques autres corps de cette série, qui me paraissent devoir fournir un sujet d'étude intéressant aux physiologistes, et peut-être des ressources nouvelles à la thérapeutique. Déjà M. Bochefontaine a expérimenté la codéthyline et a constaté qu'elle est toxique à doses peu élevées; elle agit comme convulsivante. Il est à remarquer que cette base, $C^{19}H^{23}AzO^{3}$, diffère, par 2 atomes d'hydrogène en plus, de la thébaïne, dont Claude Bernard a établi le pouvoir convulsivant.

Je m'empresserai de faire connaître à l'Académie les nouveaux résultats que j'obtiendrai dans l'étude de la morphine et de ses dérivés. »

— Sur les plus anciens reptiles trouvés en France. Note de M. A GAUDRY.

— Comète découverte par M. Swift le 30 avril 1881. Observations faites à l'Observatoire de Marseille, par M. BORRELLY.

— Sur la séparation des racines des équations numériques. Note de M. LAGUERRE, présentée par M. Hermite.

— Sur le principe de la conservation de l'électricité. Mémoire de M. G. LIPPMANN, présenté par M. Jamin.

— Sur un mode de représentation graphique des phénomènes mis en jeu dans les machines dynamo-électriques. Note de M. MARCEL DEPREZ.

— Sur la théorie de la polarisation rotatoire. Mémoire de M. E. MALLARD, présenté par M. Daubrée.

— Sur les hydrates formés par le chlorure de calcium. Note de M. H. LESCŒUR.

— Sur la solubilité du chlorure mercureux dans l'acide chlorhydrique. Note de MM. F. RUYSSEN et EUG. VARENNE, présentée par M. Chatin.

— Peptones et alcaloïdes. Note de M. CH. TANRET, présentée par M. BERTHELOT. — « J'ai répété sur les alcaloïdes des peptones la réaction qui a été donnée récemment par MM. Brouardel et Boutmy pour distinguer les alcaloïdes animaux des alcaloïdes végétaux La réduction du cyanoferride s'obtient, mais elle n'est pas instantanée, comme l'indiquent ces auteurs pour les ptomaïnes qu'ils ont expérimentées ; ce n'est qu'au bout de quelques secondes que le précipité bleu apparaît peu à peu. Cette réduction s'obtient à peu près de la même manière avec l'ergotinine cristallisée, l'acotinine cristallisée et la digitaline amorphe ou cristallisée; mais elle est instantanée, comme pour la morphine (exception signalée par MM. Brouardel et Boutmy), avec l'ésérine, l'hyosciamine liquide, l'aconitine et l'ergotinine amorphes. Comme on le voit, cette réaction du cyanoferride ne devra être employée qu'avec les plus sérieuses réserves, d'autant plus que la liste des alcaloïdes végétaux est loin d'être close. »

— De la non-existence du *Microzyma cretæ*. Note de MM. CHAMBERLAND et ROUX, présentée par M. Pasteur. Il résulte des nombreuses expériences des collaborateurs de M. Pasteur « que la craie de Meudon ne contient dans son intérieur rien qui puisse donner naissance à des organismes microscopiques ou à des fermentations quelconques. En conséquence, les résultats annoncés en 1866, par M. Béchamp, au sujet de ce qu'il a appelé *Microzyma cretæ*, sont controuvés. » Attrape.

— Sur la cristallisation des aluns. Note de M. A. LOIR, présentée par M. Friedel.

— La phyllotaxie. Note de M. R. BARON, présentée par M. Decaisne.

— Étude sur le terrain houiller de Commentry. Note de M. H. FAYOL, présentée par M. Daubrée.

— Sur la brebis laitière. Note de M. TAYON. — A la suite d'expériences dans le laboratoire de zootechnie à l'École d'agriculture de Montpellier sur la brebis laitière et de nombreuses observations sur les troupeaux laitiers, je tire les conclusions suivantes :

« 1° Il existe *une correlation inverse entre la production de la laine et la production du lait*. Les bêtes les plus laitières, pourvues de quatre ou de six mamelles, appartenant à un groupe quelconque des familles ovines exploitées pour leur lait, sont presque entièrement délainées. La laine n'occupe plus chez elle qu'une surface du corps très-restreinte. Elle disparaît sur toute la tête, sous le cou, sous le thorax et sous l'abdomen. Les régions du pli de l'aine, du pli de l'aisselle et du flanc, les membres antérieurs jusqu'au bras, les membres postérieurs jusqu'à la cuisse en sont aussi dépourvus. Toutes ces parties ne sont recouvertes que par des poils très-courts.

2° il y a chez les brebis laitières, sur la peau des mamelles et des parties voisines, sur une surface très-variable, des poils dirigés de bas en haut, en rapport avec l'activité des glandes lactées et comparables aux poils remontants signalés, il y a une trentaine d'années, par Guenon sur la vache. »

— Sur les altérations du lait dans les biberons, constatées en même temps que la présence d'une végétation criptogamique dans l'appareil en caoutchouc qui s'adapte au récipient en verre. Note de M. H. Fauvel, présentée par M. Wurtz. — « Le laboratoire municipal ayant été consulté, il y a deux mois, par M. le docteur Du Mesnil, au sujet de l'odeur fétide qui se dégage des biberons employés pour l'allaitement artificiel et sur les altérations que pouvait avoir subies le lait dans ces biberons, je fus chargé de cette étude.

Plusieurs biberons *en service* dans une crèche, remis au laboratoire par M. Du Mesnil, donnèrent lieu, par mon examen, aux constatations suivantes :

Dans tous les biberons, le lait avait contracté une odeur nauséabonde, sans qu'on ait pu y déceler la présence de l'hydrogène sulfuré. Le lait était acide, à demi coagulé ; à l'examen microscopique, les globules graisseux étaient déformés, ils avaient une apparence piriforme ; de nombreuses bactéries très-vivaces et quelques rares vibrions se montraient dans le liquide.

La quantité de lait restant dans chaque biberon était insuffisante pour une analyse chimique complète.

Le tube en caoutchouc qui sert à l'aspiration, incisé dans toute sa longueur, renfermait du lait coagulé et les mêmes microbes que ceux rencontrés dans le lait du biberon ; mais, en outre, *et c'est le fait important de cette Communication*, l'examen révéla dans l'ampoule qui constitue la tétine du biberon et termine le tube en caoutchouc *la présence d'amas plus ou moins abondants d'une végétation cryptogamique.*

Ces végétations, ensemencées dans du petit-lait, ont donné en quelques jours, dans des proportions considérables, *des cellules ovoïdes* se développant en mycéliums, dont je n'ai pu encore observer les fructifications.

En présence de ces faits, M. le Secrétaire général de la Préfecture de police a réuni les médecins inspecteurs du service des enfants du premier âge et a prescrit une visite de toutes les crèches, faite concurremment avec les chimistes du laboratoire municipal.

Le résultat de ces visites a été le suivant :

Sur trente et un biberons examinés dans dix crèches, vingt-huit contenaient dans la tétine, dans le tube en caoutchouc et même, pour quelques-uns, dans le récipient en verre, des végétations analogues à celles qui viennent d'être indiquées et des microbes de l'espèce de ceux mentionnés plus haut. Plusieurs de ces appareils, lavés avec soin et par conséquent prêts à être mis en service, contenaient encore une grande quantité de ces cryptogames.

Je ferai remarquer que, dans deux cas, on a retrouvé dans les tubes de biberons en très-mauvais état du pus et des globules sanguins, et que les médecins ont constaté que les enfants auxquels appartenaient ces biberons présentaient des érosions dans la cavité buccale. On peut donc en conclure que la salive pénètre dans les biberons et vient ajouter ses propres ferments à ceux du lait. Il est vraisemblable que l'acidité constatée dans le lait est déterminée par les bactéries qui s'y trouvent, et dont les germes existent dans les biberons même lavés. C'est à la faveur de cette acidité que les *mycéliums* dont nous avons parlé se développent.

Quelle influence la présence de ces végétations cryptogamiques et de ces microbes, qui coïncide avec une altération profonde du lait contenu dans les biberons, exerce-t-elle sur le développement des affections intestinales qui font de si nombreuses victimes parmi les enfants du premier âge soumis à l'allaitement artificiel? C'est ce qu'il est encore impossible de dire, et c'est ce que des expériences en cours d'exécution permettront probablement de déterminer. »

M. de Gasparin, élu correspondant dans la section d'économie rurale, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, une brochure de M. Ph. Gilbert, intitulée *Michel Chasles*, présentée par M. d'Abbadie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 6 avril 1881. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Scheurer, Bourcart, Eug. Dollfus, Ehrman, Jacquet, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Jean Meyer. Jules Meyer, Nœlting, Royet, Schæffer, Schœn, Stamm, G. Steinbach, O. Wit, Witz, Jeanmaire; total : dix-huit membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. le Secrétaire donne lecture d'une lettre de M. Casanovas, de Vienne, sur un nouveau procédé de dorure du cuivre, du laiton et de l'argent au moyen d'une pâte aurifère s'appliquant à froid.

L'auteur demande à la Société industrielle si son procédé intéresserait les industries alsaciennes. Cette lettre sera communiquée au Comité de mécanique. M. Casanovas devant venir prochainement à Mulhouse, les personnes que la question intéresse pourront lui demander des renseignements.

M. Simounds envoie un prospectus de prix qui seront décernés par une Société de Londres à la suite d'une exposition industrielle qui aura lieu au Palais de Cristal, et invite la Société industrielle à y prendre part. M. Witt donne la traduction de ce prospectus, dont lecture sera également faite à la prochaine séance de la Société. Les principales questions à résoudre portent sur des teintures de laines et de draps en nuances parfaitement solides, sur le blanchiment de la laine sans acide sulfureux, etc.

M. le Secrétaire annonce en termes émus la perte que le Comité vient de faire dans la personne de M. Albert Dupuy, chimiste à Bolbec, enlevé trop tôt, par une courte maladie, à l'affection des siens, et à l'industrie, dans laquelle il s'était conquis, par son intelligence et son travail, une position distinguée. M. Dupuy ne comptait parmi ses collègues que des amis, qui tous s'associent aux regrets exprimés par M. Scheurer et prennent une large part au deuil qui frappe sa famille.

Le Comité passe à l'ordre du jour : révision du programme des prix.

Le prix n° XXXIII sera libellé comme suit : Médaille d'honneur pour la production synthétique des matières colorantes de la cochenille.

Le prix n° XVIII est supprimé.

Le prix suivant est proposé par M. Scheurer : Médaille d'honneur pour un procédé permettant de fixer sur coton les corps azoïques, tels que le ponceau de xylidine, d'une manière solide, c'est-à-dire de façon à résister à la lumière, aux agents atmosphériques et à un savonnage à 60 degrés au moins.

MM. Horace Kœchlin et Schæffer proposent également une médaille d'honneur pour un procédé permettant de faire sur rouge turc des enlevages solides en toutes nuances, sans passer par la cuve décolorante.

La séance est levée à sept heures.

DE LA CRÉOSOTE

Par M. Adolphe Kopp.

La créosote a gagné dans ces derniers temps une certaine importance dans la thérapeutique; elle a été préconisée soit seule, soit associée à l'huile de foie de morue, dans les cas de phthisie pulmonaire. De plus, elle est un antiseptique par excellence.

Comme, dans ces dernières années, l'histoire chimique de ce corps, très-embrouillée et très-incomplète jusque-là, a été, pour ainsi dire, achevée, grâce à des travaux persévé-

rants, nous croyons utile de présenter l'ensemble de nos connaissances sur ce sujet, en rassemblant les faits dispersés dans un grand nombre de Mémoires dont les conclusions sont très-souvent contradictoires.

La créosote est retirée, comme on le sait, du goudron du bois de hêtre. Le produit de la distillation est rectifié à plusieurs reprises; on ne recueille que les parties plus lourdes que l'eau; elles sont traitées par une solution de soude caustique dans laquelle une partie se dissout, la partie insoluble est séparée et la combinaison avec l'alcali décomposée par de l'acide sulfurique dilué. On recommence la même opération jusqu'à ce que la créosote donne avec la soude une solution claire. Cette solution est ensuite décomposée une dernière fois par un acide, et l'huile, mise en liberté, est fractionnée; on recueille ce qui distille de 204-210 degrés.

La créosote forme un liquide faiblement coloré en jaune, très-réfringent, possédant une odeur aromatique particulière qui adhère fortement et qui est bien différente de celle de l'acide phénique. Elle ne se solidifie pas à 110 degrés. A l'air, elle se colore en brun.

Sa densité a été trouvée, par Reichenbach, être 1.037, à 20 degrés; par Gorup-Besanez, 1.040, à 11°.5; par Frisch, 1.0874, à 20 degrés; par Vœlkel, 1.076.

Elle n'est pas complétement soluble dans la soude; mais le produit du commerce, par suite des purifications auxquels il a été soumis, est d'ordinaire débarrassé des huiles neutres et se dissout dans les alcalis. La créosote est très-peu soluble dans l'eau; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge qui passe lentement au violet pourpre. Agitée avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se colore en beau rouge, lorsqu'il n'y a pas d'accès d'air. A l'air, la coloration passe au brun foncé ou au noir; la créosote est attaquée violemment par l'acide azotique. L'acide acétique, d'une densité de 1.045, ne la dissout que partiellement; elle absorbe du brome en grande quantité, avec dégagement d'acide bromhydrique.

Avec le perchlorure de fer, on obtient une coloration d'un brun violet sale; mais une solution alcoolique de ce composé, avec une autre solution alcoolique de créosote, donne une belle coloration vert émeraude.

Le chlorure mercurique produit dans une solution de créosote un précipité jaune rougeâtre; le sulfate de cuivre un précipité vert pomme.

La créosote retient l'eau avec beaucoup de ténacité. Pour l'en priver complétement, il faut chauffer l'huile, à 180 degrés, avec du chlorure de calcium.

M. Gorup-Besanez donne la distillation d'un échantillon de créosote. Sur 350 grammes de matière, il distilla :

Jusqu'à 199 degrés........	15gr.5
De 199 à 208 degrés........	222 grammes.
De 208 à 216 —	87 —
Résidus....................	25gr.5

La plus grande partie se trouve entre 200-203 degrés. A chaque nouvelle rectification, il reste toujours un résidu dans la cornue, ce qui prouve que la créosote ne se laisse pas distiller sans décomposition.

Pendant longtemps, on croyait que la créosote et le phénol étaient identiques; mais il était difficile alors d'obtenir le premier de ces corps pur, car on le falsifiait au moyen de phénol, avec lequel il présente, du reste, beaucoup de propriétés analogues. L'étude chimique, ainsi que nous allons le voir, prouve qu'ils sont différents. De plus, M. Husemann a démontré que la créosote ne possède pas de propriétés toxiques sur l'organisme; par contre, l'acide phénique peut agir comme un poison.

La créosote n'est pas un corps défini; elle est composée de différentes espèces chimiques dont les proportions relatives changent selon la provenance de la matière première, c'est-à-dire la créosote varie selon la manière dont la distillation du bois de hêtre a été conduite et selon les procédés de purification employés.

Un grand nombre de méthodes ont été indiquées pour distinguer des mélanges de

créosote et d'acide phénique, ou pour reconnaître la falsification du premier de ces corps par le second.

M. Rust emploie le collodion comme réactif. 15 parties de phénol et 10 parties de collodion donnent une masse gélatineuse, tandis que la créosote se mélange au collodion en donnant une solution claire.

M. Clark conseille d'ajouter à une solution de créosote dans l'alcool une autre de perchlorure de fer. Avec la créosote pure, on obtient une coloration bleu verdâtre foncé, tandis que le phénol, traité de même, donne une coloration brun clair.

Pour déceler la présence du phénol dans la créosote, on doit faire bouillir quelques grammes de l'huile avec un excès d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges; la solution est ensuite décomposée par la potasse. S'il se forme des cristaux de picrate de potasse, ceux-ci proviennent du phénol qui se trouvait dans la créosote; cette dernière, dans les mêmes conditions, donne de l'acide oxalique.

M. Flückiger chauffe l'huile à essayer avec le quart de son volume d'ammoniaque et verse le tout dans une grande capsule; il en couvre les bords et décante l'excès de liquide. La capsule est tenue renversée au-dessus d'un flacon de brome; en présence de phénol, il se forme une coloration bleue.

M. Hager rejette comme suspecte toute créosote qui, versée goutte à goutte dans l'eau, ne tombe pas au fond par une légère agitation ou qui ne conserve pas sa transparence dans l'eau; celle qui, agitée avec de l'ammoniaque, ne donne pas de solution claire, ou qui, par l'ébullition avec l'ammoniaque et après un repos d'un jour, laisse surnager un liquide verdâtre, bleu ou violet; de même il considère comme falsifiée la créosote qui, additionnée de son volume de collodion, donne un liquide gélatineux, ou bien se trouble lorsqu'on la dissout dans de la potasse et en étendant la solution de plusieurs fois son volume d'eau.

M. Read donne encore les caractères suivants qui doivent permettre de distinguer la créosote du phénol.

On ajoute à l'huile à essayer :	Créosote.	Phénol.
Trois à quatre fois son volume d'eau de baryte.	Solution trouble.	Solution claire. Quelquefois, après un certain temps, il se forme un précipité faible.
Une solution alcoolique de perchlorure de fer.	Coloration verte.	Coloration brune.
Une solution aqueuse de perchlorure de fer.	Pas de changement.	Coloration bleue.
De la glycérine.	Soluble dans la glycérine, d'où elle est précipitée par l'eau.	Soluble dans la glycérine, d'où elle n'est pas précipitée par l'eau.

Un grand nombre de chimistes se sont occupés d'étudier la nature chimique de la créosote, et il y a peu de corps qui aient eu l'honneur de soulever une aussi vive et longue polémique.

Peu d'années après que Reichenbach eut retiré la créosote par distillation du bois de hêtre (1832), Runge découvrit l'acide carbolique, en 1834, dans le goudron de houille; enfin, peu de temps après, en 1841, Laurent prépara à l'état de pureté l'acide phénique identique avec l'acide carbolique de Runge. Durant de longues années, il régna la plus grande confusion sur la nature chimique de ces corps. Tandis qu'un certain nombre de chimistes les considéraient comme identiques, d'autres voulaient avoir prouvé avec non moins de sûreté qu'ils étaient différents. Ces différences doivent être principalement attribuées à la difficulté qui existait de se procurer des échantillons de créosote non falsifiés avec du phénol ou qui fussent toujours identiques.

Runge n'admettait pas, en se basant principalement sur des propriétés physiques, l'identité du phénol, découvert par lui, et de la créosote de Reichenbach; mais ce fut M. Gorup-Besanez, le premier, en 1841, qui établit cette différence sur des propriétés chimiques. Il compara l'acide phénique vendu sous le nom de *créosote cristallisée* par les

droguistes avec un échantillon de créosote préparée d'après les procédés de Reichenbah, à Blansko, en Moravie. Il trouva que la créosote pure ne donne pas, comme le phénol, par l'action de l'acide azotique, de l'acide picrique, et, par le chlore, du phénol chloré; mais, traitée par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, il se forme des *xylones chlorés*.

Pour arriver à connaître la composition de la créosote, comme on ne pouvait obtenir, par distillations fractionnées, des produits d'un point de fusion constant, on chercha à purifier ce corps par des traitements répétés à la soude, en éloignant les parties insolubles et en décomposant la solution alcaline par un acide.

L'huile ainsi obtenue était analysée, mais les nombres trouvés par les différents auteurs, Ettling, Deville, Gorup-Besanez, Vœlkel, ne concordent pas entre eux.

Ne pouvant séparer la créosote en ses principes constituants ni par distillation, ni par transformation en un corps solide qui se laissât isoler par cristallisations, il ne restait plus qu'à étudier les produits de décomposition et de déduire de la nature de ces corps la composition de la créosote.

COMPOSITION DE LA CRÉOSOTE

M. Hlasivetz (1) fut le premier qui fit connaître la nature de quelques-uns des corps dont est composée la créosote. Ce chimiste put préparer avec la créosote de Blausko deux sels de potasse bien cristallisés qui se laissèrent obtenir à l'état de pureté. L'un, le sel acide :

$$\left.\begin{matrix} C^8H^9KO^2 \\ C^8H^{10}O^2 \end{matrix}\right\} + 2\,aq.$$

fut obtenu en ajoutant à la créosote qui se trouvait dans une atmosphère d'hydrogène et à une température de 90 degrés, des morceaux de potassium jusqu'à saturation. La solution fut versée, sans qu'il pût y avoir contact de l'air, dans de l'éther, et la solution éthérée refroidie dans un mélange réfrigérant; la masse cristalline ainsi obtenue, débarrassée de ses eaux-mères, lavée avec de l'alcool absolu, fut purifiée par des recristallisations dans l'alcool. Le sel neutre $C^8H^9KO^2 + 2\,aq.$ fut préparé en dissolvant la créosote dans son volume d'éther et en mélangeant la solution avec un faible excès d'une solution concentrée de potasse alcoolique.

Ces dérivés, décomposés par de l'acide sulfurique dilué, fournirent une huile bouillant à 219 degrés, le *créosol* $C^8H^{10}O^2$, et, en comparant ce corps avec les produits de la distillation de la résine de gaïac, Hlasivetz montra que le guayacol préparé par M. Sobrero et par M. Vœlkel (2) était formé d'un mélange de créosol et de son homologue inférieur, le guayacol $C^7H^8O^2$, obtenu par Deville et Pelletier.

Or, précisément, M. Gorup-Besanez, en analysant un échantillon de créosote provenant des bords du Rhin, put, par des procédés analogues, isoler également le guayacol distillant à 200 degrés qui se trouvait à côté du créosol. En faisant agir du phosphore et de l'iode, en présence d'eau, sur la créosote, ce chimiste remarqua la formation d'iodure de méthyle et de pyrocatéchine. La pyrocatéchine avait déjà été signalée par MM. Pettenkofer et Büchner (3), parmi les produits de la distillation du bois, par MM. Hlasiwetz et Barth parmi les produits de décomposition des résines par la potasse. M. Gorup-Besanez représente la formation de ces corps par l'équation :

$$\underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{Guayacol.}} + HI = CH^3I + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Pyrocatéchine.}}$$

Les échantillons de créosote étudiés par ces chimistes n'étaient pas identiques; celui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 339.
(2) *Annalen der Chemie, und Pharmacie*, t. XLVIII, p. 19, et CXXXIX, p. 345.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 186.

provenant de Blausko, en Bohême, contenait principalement du créosol, tandis que celui préparé sur les bords du Rhin renfermait du guayacol.

M. Hlasiwetz et M. Gorup-Besanez pensaient bien que le guayacol et le créosol n'étaient pas les seuls principes constituants de la créosote. Le premier supposait que le créosol était combiné à un radical homologue du phényle. Le second, voulant tenir compte des analyses de créosote, admettait plutôt dans la créosote le radical C^3H^5 associé au créosol et au guayacol.

Peu après ces travaux, M. Duclos (1), dans une étude comparative du goudron de houille et du goudron de bois, put isoler des deux de l'acide phénique et du créosol. Plus tard, M. Frisch (2) porta son attention sur les composés non oxygénés contenus dans la créosote. Il chercha à isoler des eaux-mères du créosolate de potasse des corps définis, mais sans arriver à un résultat bien net. Il étudia les produits de décomposition de la créosote en faisant agir sur ce corps l'acide azotique, le chlore et l'acide sulfurique. Ayant obtenu avec l'acide azotique du dinitrophénol, M. Frisch supposa que le créosol était contenu dans la créosote à l'état de combinaison phénylique. Enfin, M. Marasse (3), en 1869, établit définitivement la composition de ce corps complexe. Par fractionnements répétés, il divisa la créosote en différentes portions et étudia séparément ses produits de décomposition.

Il ne passe qu'une faible quantité de créosote, mélangée d'eau, entre 160 et 190 degrés. En saturant partiellement cette huile avec de la soude, en diluant avec de l'eau et en séparant l'huile qui est restée non dissoute, en précipitant avec un acide et en refractionnant, il fut possible à ce chimiste d'isoler du phénol pur, bien cristallisé, fusible à 183-184 degrés, mais qui n'est contenu qu'en très-petite quantité dans la créosote. La fraction de 200-203 degrés forme la majeure partie de la créosote, elle a pour composition :

C.............	=	73.2
H.............	=	7.1
O.............	=	19.7

Distillée avec de la poudre de zinc elle fournit du toluène et de l'anisol; ces corps ne peuvent être contenus en cet état dans la créosote puisque celle-ci se dissout entièrement dans la potasse. Mais, ainsi que l'a montré M. Bæyer, la distillation avec la poudre de zinc sépare le groupe hydroxyle, il se trouve donc dans la fraction de 200-203 degrés du crésol :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CH^3\\OH\end{array}\right.$$

et de l'hydroxylanisol :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}OH\\OCH^3\end{array}\right.$$

c'est-à-dire du guayacol. C'est-à-dire les deux corps qu'avaient déjà trouvés MM. Hlasiwetz et Gorup-Besanez.

En faisant agir la potasse caustique, en fusion, sur cette fraction, il se forma de la pyrocatéchine $C^6H^4(OH)^2$, produit de décomposition du guayacol et du crésol, corps qui avaient été déjà obtenus par MM. Gorup et Hugo Müller en faisant agir, le premier, l'acide iodhydrique, le second de l'acide chlorhydrique sur la créosote.

Pour connaître la constitution de ce crésol, M. Marasse fit agir l'iodure de méthyle sur ce corps, et oxyda le crésylanisol :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}CH^3\\OCH^3\end{array}\right.$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 135.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. C, p. 223.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 59.

ainsi obtenu. L'acide anisique fond à 175 degrés, ce corps est identique avec celui obtenu par M. Kœrner du cresylanisol, provenant de la toluidine, et par MM. Græbe et Liebermann du cresylanisol provenant du cresol du goudron de houille; ces corps appartiennent à la série para.

La fraction distillant de 217-220 degrés fut traitée par de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés; à côté de petites quantités d'iodure de méthyle, de cresol, de pyrocatéchine (ces corps provenant des produits de la décomposition de la fraction précédente qu'on n'a pu entièrement séparer par distillation), il se forma encore du crésol :

$$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$$

En traitant cette fraction par du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, MM. Gorup-Besanez et von Rad (1) avaient obtenu du phlorone $C^8H^8O^2$, homologue supérieur du quinone, qu'ils considéraient comme un produit d'oxydation du créosol, M. Marasse fit voir, pour des raisons que nous allons exposer tout à l'heure, en parlant des produits formés par l'action du chlorate de potasse sur la créosote, que le phlorone

$$C^6H^2(CH^3)^2 \begin{cases} O \\ O \end{cases} >$$

ne peut dériver du créosol

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

l'éther méthylique acide de l'homopyrocatéchine, mais qu'il se forme par oxydation du phlorol :

$$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ (CH^3)^2 \end{cases}$$

Donc ce dernier corps doit être contenu dans cette fraction de la créosote.

La créosote se compose d'un mélange de corps appartenant à deux séries parallèles, de phénols et d'éthers méthyliques acides de la pyrocatéchine et de ses homologues. M. Marasse isola :

Phénol....	C^6H^5OH	bouillant	à 184	degrés.
Crésol	$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH^3 \end{cases}$	—	à 203	—
Phlorol	$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	—	à 220	—
Guayacol	$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	—	à 200	—
Créosol	$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ CH^3 \\ OCH^3 \end{cases}$	—	à 219	—

Dans les huiles neutres de la créosote, c'est-à-dire dans la partie qui, dans le traitement du produit brut par la soude, ne se dissout pas, le même chimiste put caractériser dans la fraction distillant de 214-218 degrés du méthylcréosol ; dans les fractions supérieures se trouvent principalement les éthers méthyliques du guayacol, du phlorol et d'autres homologues du créosol.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLI, p. 158.

ACTION DU CHLORATE DE POTASSE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LA CRÉOSOTE

Ainsi que nous l'avons vu, M. Gorup-Besanez (1), en traitant la créosote de Blansko, en Bohême, par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, obtint des dérivés chlorés qui étaient différents du quinone tétrachloré; il appela ces corps *xylones chlorés* et leur attribua les formules : pour l'hexachlorxylone $C^{13}H^6Cl^6O^3$ et pour le pentachlorxylone $C^{13}H^7Cl^5O^3$; Gerhardt, dans son *Traité de chimie organique* (tome III, page 23), montra l'analogie de ces composés avec les quinones chlorés préparés par Staedeler et leur donna les formules $C^8H^4Cl^4O^2$ et $C^8H^5Cl^3O^2$, c'est-à-dire d'homologues de ces quinones.

Plus tard, M. Gorup-Besanez (2) revint sur ses premières formules, et, adoptant les idées de M. Gerhardt, attribua une autre constitution à ces corps. Pour les préparer, il traite un mélange de créosote et d'acide chlorhydrique concentré, au bain-marie, par du chlorate de potasse; lorsque la masse est devenue très-épaisse et est colorée en jaune, il l'épuise d'abord par de l'eau, ensuite par de l'alcool froid et enfin par de l'alcool à 82 pour 100 bouillant; par refroidissement il se sépare de petites lamelles d'un jaune d'or. Ces cristaux, sublimés et recristallisés du chloroforme, se laissèrent séparer en deux corps homologues, l'un, $C^7H^2O^2Cl^4$, le tétrachlorguayacone, l'autre, $C^8H^4Cl^4O^2$, le tétrachlorcréosone; ces deux quinones doivent provenir, d'après ce chimiste, par oxydation, l'un du guayacol, l'autre du créosol :

$$\underbrace{C^7H^8O^2}_{\text{Guayacol.}} + 10\,Cl = \underbrace{C^7H^2Cl^4O^2}_{\text{Tétrachlorguayacone.}} + 6\,HCl$$

$$\underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Créosol.}} + 10\,Cl = \underbrace{C^8H^4Cl^4O^2}_{\text{Tétrachlorocréosone.}} + 6\,HCl$$

M. Marasse (3) n'admet pas ce mode de formation de ces corps, et il base sa manière de voir sur des considérations toutes théoriques. M. Græbe, dans son travail classique sur les quinones (4), a donné au type de cette classe de corps la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle$$

qui est généralement adoptée aujourd'hui; le tétrachlorguayacone doit donc s'écrire

$$C^6Cl^3(CH^2Cl) \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle$$

c'est un toluquinone chloré, mais on ne peut expliquer la formation de ce corps du guayacol

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OCH^3 \end{matrix} \right.$$

Le toluquinone chloré a été préparé par MM. Græbe et Liebermann (5), mais ils avaient vainement essayé de l'obtenir du crésol du goudron de houille. M. Marasse essaya de l'obtenir, mais sans résultat, du guayacol pur; mais en faisant agir le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, ainsi que l'avait fait M. Gorup-Besanez, sur la créosote, il obtint du toluquinone chloré parmi les produits de décomposition.

COMPOSITION DES FRACTIONS SUPÉRIEURES DE LA CRÉOSOTE

Nous devons toutes les connaissances que nous possédons sur ce sujet aux travaux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVI, p. 223.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 157.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 487.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 1.
(5) *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 118.

persévérants de M. A.-W. Hofmann, qui a continué ses recherches durant un certain nombre d'années et a été assez heureux pour les mener à bonne fin tout récemment (1). En oxydant l'huile distillant au-dessus de 250 degrés, il se forme un beau corps bleu, bien cristallisé, insoluble dans la plupart des dissolvants, mais donnant avec l'acide sulfurique concentré une belle coloration bleue; ce corps est identique avec *le cédriret*, autrefois découvert par Reichenbach, et qu'on n'avait pu préparer depuis avec la créosote, et que M. Liebermann a décrit, il n'y a pas longtemps, sous le nom de *cœrulignone*, et que ce dernier avait isolé d'un produit industriel obtenu dans la purification de l'acide acétique pyroligneux par le bichromate de potasse.

L'huile qui, par oxydation, donne naissance à ce beau corps, bout à 270 degrés; c'est un phénol tribasique.

Tandis que les fractions inférieures de la créosote se composent de mélanges de phénols mono et bibasiques ou de leurs dérivés méthylés, dans les fractions supérieures, M. Hofmann a reconnu la présence de toute une série de phénols tribasiques. Ce chimiste a d'abord isolé une huile de la formule $C^{11}H^{16}O^{3}$, bouillant à 285 degrés, formant avec les alcalis caustiques des sels bien cristallisés et, avec le brome, un dérivé bromé fusible à 108-109 degrés, $C^{11}H^{14}Br^{2}O^{3}$; avec l'anhydride acétique, elle donne un dérivé acétylé fusible à 87 degrés, insoluble dans l'eau, mais cristallisant de l'alcool en beaux prismes blancs ayant pour formule: $C^{11}H^{15}(C^{2}H^{3}O)O^{3}$, et qui, traité par le brome, donne un produit de substitution fusible à 101°6-102°5 $C^{11}H^{13}Br^{2}(C^{2}H^{3}O)O^{3}$.

Avec le chlorure de benzoyle, cette huile donne un dérivé benzoylé bien cristallisé, fusible à 91 degrés; chauffée en tubes scellés à 130 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se décompose en chlorure de méthyle et en acide propylpyrogallique:

$$C^{6}H^{2}\left\{\begin{array}{l}C^{3}H^{7}\\(OH)^{3}\end{array}\right.$$

fusible à 79°-80°, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Par oxydation, de préférence avec du bichromate de potasse et de l'acide acétique, cette huile, qui est l'éther diméthylé de l'acide propylpyrogallique:

$$C^{6}H^{2}C^{3}H^{7}\left\{\begin{array}{l}OCH^{3}\\OCH^{3}\\OH\end{array}\right.$$

se transforme en un quinone $C^{8}H^{8}O^{4}$, cristallisant en belles aiguilles jaunes; traité par l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré, il se change en hydroquinone $C^{8}H^{10}O^{4}$, corps cristallisant en aiguilles blanches, fusibles à 160 degrés. Un mélange de molécules égales de ces deux corps, le quinhydrone, cristallise en belles aiguilles rouges, fusibles à 175 degrés.

Ce même quinone jaune a encore été obtenu par M. Hofmann par oxydation du dérivé acétylé de l'éther diméthylé de l'acide pyrogallique:

$$C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}O(CH^{3})^{2}\\(OC^{2}H^{3}O)\end{array}\right.$$

La fraction qui distille de 250 à 270 degrés ne donne plus par oxydation ce quinone, mais des aiguilles bleues, le cedriret de Reichenbach, le cœrulignone de M. Liebermann.

Pour isoler à l'état de pureté le corps qui donne naissance à ce produit d'oxydation, M. Hofmann prépara le dérivé benzoylé de l'huile bouillant de 250 à 270 degrés. C'est un corps bien cristallisé, fusible à 107-110 degrés. Après plusieurs recristallisations, le dérivé benzoylé fut décomposé par l'acide sulfurique. L'huile, ainsi mise en liberté, distille entre 250 et 265 degrés; placée dans un mélange réfrigérant, il se sépara des cristaux qui, débar-

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1874, p. 78, 1875, p. 66, 1877, p. 33, 1878, p. 329, p. 797, 1879, p. 1371, p. 2216.

rassés de l'huile, pressés entre des doubles de papier à filtrer furent recristallisés dans l'eau bouillante; on obtint ainsi de beaux prismes blancs, fusibles à 51-52 degrés et distillant à 253 degrés. Ce corps forme avec les alcalis de beaux sels cristallisés. Il a pour formule $C^8H^{10}O^3$, c'est l'éther diméthylé de l'acide pyrogallique

$$C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OCH^3 \\ OH \end{cases}$$

Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique même déjà à 100 degrés, il se décompose en chlorure de méthyle et en acide pyrogallique.

M. Hofmann compara la propriété de ces corps, ainsi isolés de la créosote, avec les éthers méthyliques de la pyrocatéchine et de la propylpyrocatéchine, obtenus synthétiquement de la pyrocatéchine, et reconnut l'identité de ces corps. Il put, en outre, encore obtenir des fractions supérieures de la créosote l'éther diméthylé de la méthylpyrocatéchine.

Sous le nom de *Pittakalle*, Reichenbach (1) avait décrit un corps bleu à reflet métallique, soluble dans les acides minéraux avec une coloration rouge et qui est précipité de ses solutions par les alcalis. Reichenbach avait obtenu ce corps avec la créosote de hêtre, mais comme il n'indiquait pas la méthode qu'il avait suivie pour le préparer, il n'avait plus été obtenu depuis. Ce n'est que dans ces derniers temps qu'un industriel, distillant le bois et principalement du bois de hêtre, M. Grätzel, de Hanovre, découvrit de nouveau la pittakalle et en donna un échantillon à M. Liebermann pour en faire une étude scientifique. Le corps analysé par ce chimiste se dissolvait partiellement dans les alcalis avec une belle coloration bleue, mais il ne renfermait qu'une faible quantité de matière colorante. Il fut épuisé par de l'acide acétique dilué, la solution précipitée par de l'acétate de plomb, et le sel de plomb décomposé par de l'hydrogène sulfuré. La matière colorante est entraînée en majeure partie par le sulfure de plomb formé; après lavages, le précipité fut épuisé avec de l'alcool bouillant et le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique cristallisé de l'alcool ou de l'acide acétique dilué d'où se déposent des aiguilles orangées. Cette matière colorante se dissout dans l'alcool et l'acide acétique concentré avec une coloration brune, les alcalis la dissolvent avec coloration pourpre, l'ammoniaque en bleu; elle est précipitée en bleu par les sels de ses solutions alcalines, un excès d'eau la dissout également; l'acide sulfurique concentré la dissout en beau bleu. M. Liebermann, bien qu'ayant fait l'analyse de ce corps, ne lui donna pas de formule, il proposa de l'appeler *Eupittone*.

Or, ce corps a été également trouvé par M. Hofmann (2) parmi les produits d'oxydation des éthers méthylés de l'acide pyrocatéchique qu'il avait isolé des fractions supérieures de la créosote; il reconnut la nature et le mode de formation de ce corps. Comme il l'obtint d'abord en faisant agir le sesquichlorure de carbone sur l'éther diméthylé de l'acide pyrocatéchique, en présence de potasse, ce chimiste crut d'abord que ce corps se forme par une réaction analogue à celle de la formation de l'acide rosolique du phénol.

$$\underbrace{3C^6H^6O}_{\text{Phénol.}} + CO^2 = \underbrace{C^{19}H^{14}O^3}_{\text{Acide rosolique.}} + 2H^2O$$

$$3C^8H^{10}O^3 + CO^2 = C^{25}H^{26}O^3 + 2H^2O$$

Il considéra ce corps comme de l'acide rosolique six fois méthoxylé et l'appela *acide eupittonique* : $C^{19}H^8(OCH^3)^6O^3$.

En chauffant une solution d'acide eupittonique dans de l'ammoniaque alcoolique en tubes scellés à 160-170 degrés, la coloration bleue disparaît, et dans le liquide brun se trouvent de très-belles aiguilles de rosaniline qui s'est formée d'après la réaction :

(1) Berzélius. *Jahresbericht*, t. XIV, p. 358.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1878, p. 1456.

$$C^{25}H^{26}O^{9} + 3AzH^{3} = C^{25}H^{29}Az^{3}O^{6}.H^{2}O + 2H^{2}O$$

L'éther diméthylé de l'acide pyrocatéchique qui avait été employé dans ces expériences était tiré de la créosote, il était liquide et n'avait été purifié que par des distillations répétées. M. Hofmann ayant remarqué que l'éther tout à fait pur et solide, traité par le sesquichlorure de cuivre, ne donnait pas d'acide eupittonique, reconnut qu'il devait exister dans la créosote encore un autre corps indispensable à la formation de cet acide. L'huile acide de la créosote, bouillant à 255-270 degrés, fut traitée par le chlorure de benzoyle, le dérivé benzoylé soumis à de nombreuses cristallisations fractionnés, et, en effet, on put isoler trois corps : le dérivé benzoylé de l'éther diméthylé de l'acide pyrogallique, fusible à 118 degrés; l'éther correspondant de l'acide propylpyrogallique, fusible à 91 degrés; enfin le dérivé benzoylé de l'éther diméthylé de l'acide méthylpyrogallique, fusible à 118-119 degrés.

Chacun de ces dérivés benzoylés fut décomposés séparément par la potasse alcoolique ; celui de l'éther diméthylé de l'acide méthylpyrogallique fournit une huile, bouillant à 265 degrés, se solidifiant dans un mélange réfrigérant, les cristaux fondent à 36 degrés. Cet éther diméthylé de l'acide méthylpyrogallique se distingue de son homologue, l'éther diméthylé de l'acide pyrogallique, par son pouvoir de cristallisation beaucoup plus faible : ce dernier corps par oxydation donne très-facilement du cœrulignone, tandis que l'éther de l'acide méthylpyrogallique ne donne qu'une petite quantité d'un corps analogue au cœrulignone, mais qui est beaucoup plus soluble et qui, oxydé plus loin, donne le quinone jaune que fournit également l'acide propylpyrogallique. Cet éther a pour formule :

$$C^{6}H^{2}(CH^{3})\left\{\begin{array}{l}OCH^{3}\\OCH^{3}\\OH\end{array}\right.$$

on en prépara l'acide méthylpyrogallique, fusible à 129 degrés et sublimant en petites aiguilles.

Aucun de ces trois éthers de l'acide pyrogallique et de ses homologues, traité seul par le sesquichlorure de carbone, ne donne l'acide eupittonique, mais, par une réaction analogue à la formation de la rosaniline avec un mélange d'aniline et de toluidine, ce corps se forme rien qu'en chauffant à l'air un mélange du sel de soude de l'éther diméthylé de l'acide pyrogallique :

$$C^{6}H^{3}\left\{\begin{array}{l}OCH^{3}\\OCH^{3}\\ONa\end{array}\right.$$

et celui de son homologue, de l'éther de l'acide méthylpyrogallique

$$C^{6}H^{2}(CH^{3})\left\{\begin{array}{l}OCH\\OCH^{3}\\ONa\end{array}\right.$$

Le mélange se colore en bleu, le produit d'oxydation se dissout avec une coloration bleu indigo dans l'eau, avec une coloration cramoisie dans l'acide chlorhydrique. Le meilleur oxydant est le chlorure de carbone, les agents oxydants plus énergiques transforment trop facilement les éthers diméthylés de l'acide pyrogallique en cœrulignone. Pour isoler la matière colorante, dont les rendements sont toujours assez faibles, à peu près 10 pour 100 des éthers employés, par suite de la formation de produits secondaires violets ou bruns et de la grande quantité de matière qui échappe à la réaction, on agite la solution acide avec de l'éther, ensuite avec de la benzine qui enlève l'acide eupittonique.

M. Hofmann pense que ce corps se forme d'une façon analogue à la rosaniline, d'après les réactions :

$$\underbrace{2C^8H^{10}O^3}_{\text{Éther diméthylé de l'acide pyrogallique.}} + \underbrace{C^9H^{12}O^3}_{\text{Éther diméthylé de l'acide méthylpyrogallique.}} = \underbrace{C^{25}H^{26}O^9}_{\text{Acide eupittonique.}} + 6H$$

analogue à :

$$\underbrace{2C^6H^7Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^7H^9Az}_{\text{Toluidine.}} = \underbrace{C^{19}H^{17}Az^3}_{\text{Pararosaniline.}} + 6H$$

Il a été préparé toute une série de sels de l'acide eupittonique. Le sel de soude s'obtient en décomposant une solution alcoolique de l'acide avec de la soude ; il forme un précipité bleu floconneux, qui se transforme dans le liquide après vingt-quatre heures en prismes, possédant une fluorescence verte. Ce sel a pour formule $C^{25}H^{24}N^2O^9$; d'après cette composition, l'acide eupittonique aurait deux groupes hydroxylés comme l'acide rosolique, ainsi que l'ont établi MM. Caro et Græbe.

Une matière colorante très-analogue fut obtenue par oxydation d'un mélange de l'éther diéthylé de l'acide pyrogallique et l'éther diméthylé de l'acide méthylpyrogallique. Ce corps, chauffé avec de l'alcool amoniacal à 150-160 degrés, donne également, comme son homologue, une base dont les sels sont bleus, et qui, d'après sa formation, est une pararosaniline deux fois méthoxylée et quatre fois éthoxylée.

VARIÉTÉS

Action de la bactérie sur les différents gaz.

Par M. Hatton.

Les expériences ont eu pour but de déterminer le genre d'action qu'exercent les différents germes sur la vie et le développement de la bactérie, et de reconnaître l'influence que possède la bactérie sur la composition tant pour 100 des gaz. On obtint des bactéries en agitant de la viande fraîche avec de l'eau distillée. Le jus aqueux fut filtré et exposé à l'air pendant un intervalle de vingt-quatre à trente-six heures ; on constata encore la présence nombreuse de bactéries. On remplit à moitié un petit flacon de mercure, on acheva de le remplir avec la solution de bactéries et on le plongea sens dessus dessous dans une cuve à mercure. On introduisit le gaz à examiner, on passa un petit verre par dessous le goulot du flacon et l'on retira le tout de la cuve. On examina le liquide journellement au point de vue des bactéries ; le sujet d'étude était retiré au moyen d'un tube de verre recourbé, muni d'un joint en caoutchouc. Au bout d'une semaine environ, on aspira le gaz au moyen d'une pompe Sprengel, on l'analysa. C'est l'air atmosphérique qu'on expérimenta d'abord. La bactérie vécut très-bien durant les quinze jours de l'expérience (T. 15-22 degrés). Il y eut une grande absorption d'oxygène et on ne vit point à la place de l'acide carbonique anhydre ; dans une deuxième expérience (T. 25°-26°.5), 20 pour 100 d'oxygène disparurent et seulement 17 parties pour 100 de CO^2 furent formées. L'hydrogène pur, après quatorze jours, n'avait pas d'action sur les bactéries ; le gaz renfermait 0.34 pour 100 de CO^2, 98.94 pour 100 de H. L'oxygène pur, au bout de dix jours, était changé en 29.98 pour 100 de CO^2, 70.02 pour 100 de O. On analysa ensuite au bout de quatorze jours un mélange de 46.94 pour 100 de CO, de 1.27 de CO^2, de 1.27 d'O, de 50.51 de N ; le gaz contenait 17.77 de CO^2, 0.55 de CO, 7.58 de H, 2.50 de CO^4, 71.57 de N. Dans toutes ces expériences, les bactéries se montraient florissantes. On expérimenta ensuite le cyanogène.

La solution de viande devint peu à peu un fluide noir, épais. Le cinquième jour, on voyait fort peu de bactéries. A partir de ce moment, cependant, elles augmentèrent, et, le douzième jour, elles étaient relativement nombreuses. On analysa le gaz le quinzième

jour; il contenait 5.35 de CAz, 57.59 de CO^2, 2.24 d'O, 34.79 de Az. Une seconde expérience donna des résultats identiques. En conséquence, le cyanogène est funeste à la bactérie tant qu'il demeure tel, mais il se décompose bientôt en oxalate d'ammoniaque, etc.; les bactéries alors reprennent vie, particulièrement à la lumière solaire. On expérimenta ensuite l'acide sulfureux anhydre; les bactéries vécurent durant les quinze jours; le gaz renfermait 7.87 de CO^2. 0.00 d'O, 2.13 de N, 90.10 de SO^2. Les mêmes résultats furent obtenus avec l'azote, l'oxyde nitreux, l'oxyde nitrique, l'acide carbonique, un mélange de H et de HO obtenu par l'électrolyse de l'eau et du gaz de houille. Dans tous les cas, les bactéries vécurent très-bien durant l'expérience.

L'auteur ensuite expérimenta avec une solution d'urée (0.98 pour 100) et de phosphate de potasse (0.4 pour 100), et l'ensemença de bactéries. Les bactéries vécurent bien durant les quatorze jours de l'expérience; de petites quantités de gaz furent recueillies contenant 0.53 pour 100 de CO^2, 2.64 pour 100 d'O et 96.82 pour 100 de N.

On fit une expérience avec du fer spongieux, de l'air et des bactéries. Le quatrième jour, toutes les bactéries avaient disparu; l'air, analysé le cinquième jour, se composait de 0.26 de CO^2, de 0.00 d'O et de 99.74 de Az pour 100.

On expérimenta également avec l'acétylène, l'acide salicylique, la strychnine (10 pour 100), la morphine, la narcotine et la brucine. Aucune de ces substances n'eut d'effet sur les bactéries. D'un autre côté, le phénol, le fer spongieux, l'alcool et le permanganate de potassium avaient un pouvoir éminemment destructeur sur ces êtres microscopiques.

M. W.-M. Hamlet dit que ces expériences confirment ses observations personnelles. Il a trouvé que les bactéries pouvaient exister dans presque tous les corps, dans l'oxyde de carbone, l'hydrogène, dans 1 pour 100 de créosote, dans le phénol, dans la méthylamine, dans l'alcool méthylique, dans le chloroforme. En outre, Crace-Calvert a montré qu'elles pouvaient vivre dans l'acide phénique très-énergique. En réponse à M. Warington, l'orateur dit que la fermentation de l'acide acétique se poursuit en présence du chloroforme.

M. Kingzett appelle l'attention sur ce point : l'oxygène était complétement absorbé quand l'infusion de viande a été placée au contact de l'air. Selon lui, les expériences ne représenteraient pas l'action des bactéries sur les gaz, mais plutôt les effets des divers gaz sur le mode et l'étendue de la putréfaction ordinaire.

Le docteur Frankland se déclare satisfait des résultats obtenus par l'auteur dans ses laborieuses recherches. Il doit avouer que ces résultats ne l'ont pas peu étonné. Les bactéries, organismes réels qui ne sauraient absolument être confondus avec la putréfaction, vivant et florissant dans SO^2, CO, CN, etc.; cela lui semblait bien extraordinaire. La question surgit de savoir si les germes, cause probable des maladies infectieuses, ne sont pas également doués d'une force de grande résistance aux influences ordinaires.

M. F.-J.-M. Page dit que le docteur Baxter a prouvé la possibilité de détruire au moyen du chlore et de l'acide sulfureux la virulence des liquides qui produisent la fièvre; il a assisté, à l'Institution Brown, à des expériences tendant à la même conclusion; il semble que, à moins de certains cas, la virulence des liquides infectieux est due à la matière organique, essentiellement différente de la bactérie observée par M. Hatton.

(*Société chimique de Londres*, séance du 3 mars 1881.)

Nitroprussiates des alcaloïdes.

Par M. le docteur Edmond-Guillaume Davy,

Professeur de médecine légale au Collége royal de Surgeons, en Irlande.

La Société pharmaceutique d'Irlande a entendu, le 1er mars courant, un intéressant Rapport du docteur Davy. En voici un résumé.

Les nitroprussiates, étudiés pour la première fois par le docteur Lyon Playfair et négligés tant soit peu par les chimistes, méritent une sérieuse attention. Ils sont doués de propriétés remarquables. Leur étude a commencé il y a plus de trente ans, et, depuis,

qu'a-t-on ajouté aux résultats conquis par le docteur Playfair? Presque rien. C'est à ce savant que nous sommes redevables de la description complète des principaux caractères de l'acide nitroprussique et de quelques-uns de ses plus importants sels métalliques. Il ne paraît pas avoir recherché les combinaisons organiques de cet acide et elles ont occupé rarement l'attention dans la suite; le docteur Davy a donc porté ses recherches sur ce point. Comme les alcaloïdes végétaux forment le groupe le plus intéressant et le plus important parmi les bases organiques, il y a arrêté en premier lieu son attention. Il est parvenu à préparer plusieurs sels de ces bases, en a fait voir quelques-uns à la Société, après avoir livré quelques observations sur les nitroprussiates des alcaloïdes en général.

D'après le docteur Davy, l'acide nitroprussique, représenté par la formule $H^2(NO)FeCy^5$, est susceptible de former des composés avec les différentes bases alcaloïdes végétales, qui sont pour la majeure partie très-peu solubles dans l'eau. Dans ce dernier cas, on obtient facilement ces bases en traitant un de leurs sels solubles par une solution de nitroprussiate de sodium. Alors l'alcaloïde se précipite en combinaison avec l'acide nitroprussique et forme parfois un précipité ou dépôt très-caractéristique.

Ainsi formé, le sel se montre quelquefois, par exemple quand il s'agit de la strychnine et de la brucine, de prime-abord sous forme de précipité plus ou moins cristallin; mais, en maintes circonstances, si le nitroprussiate précipité est examiné au microscope, il sera reconnu d'abord amorphe ou de forme globuleuse minuscule analogue aux molécules d'huile; puis, en demeurant en repos ou en étant agité, il adhère aux parois et au fond du vase qui contient le mélange et constitue un dépôt visqueux et résineux; ou bien les molécules s'agglutinent et forment des noyaux tous de même nature. Mais ces dépôts, au bout d'un temps variable, affectent en grande partie un caractère plus ou moins cristallin. Dans quelques cas, cependant, par exemple quand il s'agit de la vératrine et de la cinchonine, on ne voit aucune tendance de la part des sels à acquérir une forme cristalline, même au bout d'un temps considérable.

Pour quelques alcaloïdes (morphine et nicotine), qui forment des sels beaucoup plus solubles avec l'acide nitroprussique, leurs nitroprussiates ne peuvent être obtenus par précipitation, comme dans le cas de ces alcaloïdes dont les nitroprussiates sont des sels peu solubles. Mais on peut aisément les avoir en dissolvant directement l'alcaloïde dans l'acide nitroprussique, en traitant les solutions de chlorures des alcaloïdes par le nitroprussiate d'argent ou les sulfates d'alcaloïdes par une solution de nitroprussiate de baryum.

Dans le premier cas, il se forme du chlorure d'argent insoluble; dans le second, du sulfate de baryte; l'une ou l'autre de ces deux substances est facilement séparée par filtration du nitroprussiate soluble d'alcaloïde qui, grâce à l'évaporation ultérieure, est obtenu, si le sel est cristallisable, sous une forme cristalline. Mais on doit préférer le traitement du sel d'argent par le chlorure d'alcaloïde, car il présente de plus grands avantages pour la préparation du nitroprussiate d'alcaloïde pur.

Le docteur Davy a reconnu que l'acide nitroprussique forme, et cela se conçoit d'un acide bibasique, deux sortes de sels avec les alcaloïdes, à savoir des sels neutres et des sels acides. Dans le premier groupe, il y a 2 molécules de la base pour 1 de l'acide, et, dans le second, 1 molécule de part et d'autre. Il a remarqué que quelques alcaloïdes, comme la morphine, la strychnine et la brucine, paraissent être susceptibles de former seulement des sels neutres, tandis que d'autres tels que la quinine, la cinchonine et la nicotine donnent naissance à la fois à des sels acides et à des sels neutres en se combinant avec l'acide nitroprussique. Il a également noté que, quand les alcaloïdes forment les deux sortes de sels susdésignées, le sel neutre est, dans certains cas, le plus aisément cristallisable et le sel acide beaucoup moins, et *vice versa*. Ainsi, le sel neutre de quinine cristallise avec une grande facilité, tandis que le sel acide de quinine cristallise difficilement; d'autre part, le sel acide de nicotine affecte aisément la forme cristalline et le sel neutre ne semble pas cristallisable.

Puis, le docteur Davy est entré dans le détail de la préparation et des propriétés des nitroprussiates des plus importants alcaloïdes, en commençant par le sel de strychnine,

un des rares nitroprussiates organiques auxquels les chimistes avaient prêté déjà une bien faible attention. Il a reconnu que quelques-uns de ces sels sont très-peu solubles dans l'eau. Ainsi, le nitroprussiate de brucine exige près de 736 fois son poids d'eau, à la température ordinaire; celui de strychnine, 847, et, celui de quinine, 2,500; les autres, comme ceux de morphine et de nicotine, sont, au contraire, des sels très-solubles. Cette différence de solubilité, jointe aux aspects caractéristiques qu'il a fait voir et que présentent quelques-uns de ces composés au microscope, a donné au docteur Davy lieu d'exprimer une espérance, celle de voir ses recherches sur les nitroprussiates des alcaloïdes avoir quelque utilité pratique, en ajoutant aux caractères distinctifs de ces bases et fournissant ainsi de nouveaux moyens de les reconnaître et séparer en différentes circonstances. (*The Pharmaceutical Journal*, 12 mars 1881.)

Méthode simple et rapide de préparer le pyrogallol pour le développement de la plaque sèche (1).

(*The Chemical News*, 11 mars 1881.)

Par T.-E. THORPE.

Le pyrogallol, ou acide pyrogallique, comme son dernier nom l'indique, s'obtient en chauffant l'acide gallique; mais le procédé usuel est bien peu économique, en raison de la difficulté d'empêcher la décomposition du pyrogallol en acide métagallique. Conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{C^6H^6O^3}_{\text{Pyrogallol.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

l'acide gallique contiendrait 80 pour 100 de son poids de pyrogallol; mais la quantité obtenue ordinairement est beaucoup moindre, elle ne va pas au delà de 30 pour 100. La plus haute proportion est donnée à une température variant entre 185° et 200° centigrades. Si l'on élève la chaleur à 250 degrés, l'acide gallique se convertit en acide métagallique, en acide carbonique et en eau. On a :

$$\underbrace{C^7H^6O^5}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acide métagallique.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Les difficultés relatives à la transformation de l'acide gallique en pyrogallol influent naturellement sur le prix de ce dernier article. Les photographes ont dès lors intérêt à savoir comment ils peuvent extraire leur pyrogallol de l'acide gallique par un procédé éminemment simple et assez rapide.

10 grammes, c'est-à-dire 150 grains, d'acide gallique desséché et 30 centimètres cubes, c'est-à-dire une once liquide, de glycérine (préférablement de Price), sont placés dans un flacon de deux onces ou dans un vaste tube et chauffés sur une cuve de sable à une température variant entre 190 et 200 degrés, aussi longtemps que les bulles d'acide carbonique s'aperçoivent et se forment dans le liquide. L'acide gallique se dissout facilement, et, en un très-court espace de temps, se transforme entièrement en la quantité théorique de pyrogallol. Ce phénomène a été constaté par des observations directes faites dans mon laboratoire. Le liquide brun visqueux, après échauffement, est délayé dans 1000 centimètres cubes (34 onces) d'eau. On obtient ainsi une solution. Dans chaque demi-once, il y a plus d'un grain et demi de pyrogallol, ce qui suffit pour le développement d'un quart de plaque selon les indications de M. Swan. Cette solution, qui contient de la glycérine, ressemble naturellement à la solution de M. B.-J. Edward, qui est fort goûtée de maints photographes.

J'ai développé un certain nombre de plaques (ordinairement de Swan) avec des solu-

---

(1) Lu à la Société photographique de la Grande-Bretagne.

tions de pyrogallol préparées de cette manière, et les résultats n'ont nullement différé de ceux qu'on obtient par l'emploi d'une solution pure, aqueuse, de pyrogallol cristallisé d'égale concentration. Le procédé de transformation est bien aisé; la seule précaution à prendre consiste à ne pas porter la température au delà de 200 degrés; autrement, la glycérine se colore tout à fait en brun. Le thermomètre serait maintenu dans le flacon ou tube par un bouchon transpercé, naturellement, qui permet à l'acide carbonique de s'échapper; le renflement plongerait dans le liquide qu'on agiterait de temps à autre. La solution peut toutefois devenir couleur sombre, sans teindre d'une manière sensible la pellicule, pourvu naturellement que l'on ne prolonge pas outre mesure le temps du développement. Cette remarque s'applique également au procédé ordinaire de développement au moyen de l'acide cristallisé.

Comme le prix actuel du pyrogallol est d'environ sept fois celui de l'acide gallique, le susdit procédé se recommande à l'attention des photographes qui pratiquent le développement alcalin.

Note sur une réaction de l'acide tartrique.

Par M. H.-J.-H. Fenton.

(*The Chemical News*, 11 mars 1881.)

Dans les *Chemical News*, vol. XXXIII, p. 190, j'ai publié un compte-rendu sommaire au sujet d'une nouvelle réaction de l'acide tartrique, qui permet de le distinguer de l'acide citrique et des autres acides.

On opère la réaction en ajoutant à une solution d'acide tartrique ou de tartrate alcalin une petite quantité de sulfate ou de chlorure de fer, accompagnée d'une ou deux gouttes de peroxyde d'hydrogène, et enfin un excédant de potasse ou de soude caustique. On obtient de la sorte une magnifique couleur violette qui apparaît presque noire dans les solutions fortement concentrées. De prime abord, on inclinait à attribuer cette coloration à la formation d'un ferrate alcalin; mais cette explication n'a pas tenu devant des expériences ultérieures. C'est ainsi que la couleur disparaît facilement avec le chlore et les hypochlorites dans une solution alcaline, ce qui n'est pas le cas des ferrates. En outre, si, à la solution violette, on ajoute du ferrocyanure de potassium et que le liquide soit un peu acidulé par l'acide chlorhydrique ou sulfurique délayé, on peut séparer le fer par filtration et l'on a un filtrage incolore qui, tout à coup, devient violet par l'addition d'un sel de fer. Les sels de fer produisent le même effet, parce que probablement ils sont d'abord réduits à l'état de fer, car la solution a des propriétés puissamment réductrices. A froid, elle réduit d'un coup les sels d'argent et de mercure, le permanganate de potassium, le bichromate, etc. Les sels de cuivre en présence d'un alcali sont, à froid, réduits à l'état d'oxydes de cuivre, et, par la chaleur, à l'état de cuivre métallique.

La solution peut s'évaporer à dessiccation *in vacuo*, sans perdre ses propriétés, dues évidemment à un produit de la décomposition ou peut-être de l'oxydation directe de l'acide tartrique. J'espère arriver bientôt à isoler cette substance; mais, jusqu'à présent, je ne puis l'obtenir libre du mélange de tartrates.

Au lieu du peroxyde d'hydrogène dans la réaction désignée plus haut, on peut employer l'eau de chlore, l'hypochlorite de soude ou le permanganate acidulé de potasse, en prenant garde d'exagérer la dose, mais tout cela ne fournit pas un aussi bon résultat que le peroxyde.

Si le tartrate de fer humide, obtenu par la précipitation d'une forte solution d'un tartrate alcalin avec un sel de fer à froid, est exposé à l'air pendant quelques minutes, et qu'une solution de potasse caustique soit alors ajoutée, la couleur violette fait son apparition, bien qu'en faible quantité. L'air extérieur produit ce phénomène à un degré plus sensible que l'air d'une chambre; ce phénomène est probablement dû à l'action de l'ozone. En fait, il peut y avoir là un grossier moyen de constater la présence de l'ozone dans l'atmosphère. L'acide nitreux ne produit pas le même effet.

On peut aussi faire cette réaction en électrolysant une solution d'acide tartrique et en se servant d'une plaque de fer pour l'électrode positive. Le liquide, autour de cette plaque, devient jaune; que l'on ajoute une solution de potasse caustique, aussitôt la couleur violette apparaît.

Cette réaction par laquelle on établit l'identité de l'acide tartrique est aisément praticable et permet un calcul minutieux. Il est bon, cependant, avant de l'employer, de prévenir la présence des métaux lourds et des agents oxydants.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Sur la solidité des courroies de transmission.

Des expériences comparatives sur ce sujet ont été exécutées à l'École polytechnique de Munich. Elles ont conduit le professeur Bauchinger aux conclusions suivantes. Les courroies en caoutchouc et en coton sont inférieures de beaucoup en élasticité et en solidité aux courroies confectionnées avec du cuir de bonne qualité. Sous le rapport de la résistance, elles égalent à peine les courroies en cuir de qualité moyenne ou inférieure. Par le collage et la couture de leurs extrémités, les courroies de cuir perdent de $^1/_4$ à $^1/_3$ de leur résistance, en supposant que ces liaisons ont été exécutées avec toute l'exactitude nécessaire. (*Gerber Zeitung.*)

Une nouvelle dynamite.

Cette dynamite est un mélange de 18 à 20 poids de pyroxiline, 44 à 55 de nitroglycérine, 5 à 10 de pyro-papier, 16 à 20 d'amidon nitré, 1 de nitromannite et 1 de verre soluble.

Ces matériaux, affranchis de toute trace d'acide, sont mêlés avec soin, et soumis à une presse à cartouches, qui imprime dans la cartouche une cavité pour recevoir l'amorce. Des expériences ont prouvé que le pouvoir explosif de ce mélange est supérieur à celui de la meilleure dynamite. De plus, la cartouche brûle sans résidu.

(*Deutsche Industrie Zeitung.*)

L'acide bromhydrique employé comme réactif du cuivre

Par le docteur Eudemann.

Lorsqu'on ajoute de l'acide bromhydrique concentré à une solution étendue de cuivre, il se produit aussitôt une coloration foncée : rouge, brun ou violet.

Cette réaction est si sensible, qu'elle fait reconnaître avec certitude un centième de milligramme de cuivre.

On place une goutte d'une telle solution de cuivre dans un verre de montre, on y ajoute une goutte d'acide bromhydrique et on laisse évaporer lentement.

S'il y a excès d'une goutte d'acide, on voit apparaître une couleur rosée, qui est trois ou quatre fois plus intense que celle que provoquerait une addition de ferrocyanure de potassium.

L'auteur croit que cette méthode serait excellente pour l'analyse colorimétrique de très petites quantités de cuivre.

Bronze d'aluminium.

Ce bronze d'aluminium est composé de cuivre et d'aluminium dans la proportion variant de 90 : 10 à 99 : 1, auxquels est mélangé de 1 à 6 pour 100 d'un alliage de 20 poids de nickel, 20 de cuivre, 30 d'étain et 7 d'aluminium.

Le cuivre, en lames ou en grenaille, est recouvert d'aluminium par voie galvanique; puis on le fond et on lui ajoute l'alliage indiqué. (*Chemiker Zeitung.*)

Vases en fer silicé.

Pour fabriquer les vases destinés à conserver des acides, l'auteur conseille l'emploi du fer silicé à 12 pour 100 de silicium, cette combinaison étant beaucoup moins attaquable.

Le fer silicé serait également préférable au fer ordinaire pour les batteries galvaniques à éléments zinc et fer.

(Brevet allemand.)

Enduit antiputride.

Cette composition est surtout utile pour les cales des navires, qu'elle protége contre la putréfaction. Elle est composée de 45 parties d'huile de naphte, 32 parties de colophane, 12 parties d'essence de térébenthine, 10 parties d'huile de lin. A cette masse on peut encore ajouter de l'arséniate ou du chromate de mercure.

Préparation d'une masse plastique.

Au dire des inventeurs, cette masse, qu'ils appellent tripolithe, remplacerait le plâtre. Ses avantages sur le plâtre seraient qu'elle lierait et sécherait plus vite, qu'elle remplirait mieux les formes, serait d'un poids moindre et d'une résistance plus grande.

La masse consiste en un mélange intime de 9.55 parties de sulfate de chaux, 1 partie de poudre de charbon et 0.6 parties d'oxyde de battitures.

(Brevet anglais.)

Dorure sur métal.

On dissout de l'hydrate d'alumine dans l'acide nitrique et on ajoute à la liqueur une solution de nitrate de cobalt. On évapore et on calcine. Puis on fond ensemble 600 grammes de la masse obtenue, 3,200 grammes de minium, 800 grammes d'acide borique et 200 grammes de poudre de verre. Le produit de cette opération est réduit en poudre fine et mélangé avec de l'essence de térébenthine.

D'autre part, à 100 grammes d'une solution acide d'or, on ajoute 2 grammes d'étain, et 2 grammes d'acide arsénieux, et on mélange le tout avec de l'essence de térébenthine contenant du soufre en dissolution et de l'huile de lavande. On neutralise par l'ammoniaque la petite quantité d'acide qui pourrait exister. On passe la liqueur sur un filtre humecté d'essence de térébenthine.

Matière poreuse pour filtres, vases absorbants et dialyseurs.

Les vases sont confectionnés avec une argile d'une composition spéciale. On lui incorpore notamment de la poudre de charbon de bois, qui lui communique une consistance poreuse. Pour les vases d'absorption, on ajoute 7.15 pour 100 de poudre de charbon; pour les filtres et les dialyseurs, jusqu'à 33 pour 100.

Pour les filtres, la poudre de charbon de bois n'est pas, comme pour les autres vases, employée à l'état extrêmement divisé, mais en grains de $0^{mm}.15$ à 3 millimètres de diamètre.

Pendant la cuisson, afin d'éviter la fritte de l'argile, on lui ajoute du spath-fluor, du feldspath et du quartz.

Ces additions dispensent souvent de vernir les vases aux endroits où ils ne doivent pas être poreux.

Ces appareils seraient, en outre, pourvus d'une disposition permettant de raréfier l'air, tantôt à l'intérieur, tantôt à l'extérieur du filtre.

Georges Praetorius, à Breslau. Brevet allemand, n° 11810.)

L'inauguration officielle du Laboratoire municipal.

Hier soir, 21 mai, à sept heures et demie, on a inauguré officiellement le laboratoire municipal de la préfecture de police.

MM. Jules Ferry, président du Conseil, Constans et Tirard, étaient présents. On remarquait encore, parmi les assistants, MM. Girerd, sous-secrétaire d'État; Würtz, président du Comité consultatif d'hygiène et maire du 7e arrondissement; les docteurs Henri Napias, Vidal, Dubrisay, l'ennemi inconscient de l'acide salicylique, Dumesnil et beaucoup de journalistes.

M. le Préfet de police a souhaité la bienvenue à ses invités.

Aussitôt a commencé la visite du laboratoire, sous la conduite de son intelligent directeur, M. Ch. Girard, qui a expliqué le mécanisme des divers appareils et les résultats qu'on en obtenait. Quelques expériences ont été faites avec l'aide de M. J.-A. Pabst.

Dans une allocution, M. Cambon, secrétaire général de la préfecture, a énuméré les services que le laboratoire municipal est appelé à rendre et a déjà rendus, M. Würtz, s'adressant aux trois ministres présents, a exprimé le vœu que des laboratoires semblables fussent installés dans les grandes villes de province, comme en Angleterre, comme en Allemagne (1). Non-seulement la santé publique y trouverait son profit, mais encore, dans bien des cas, cette institution pourrait être utilisée dans les enquêtes faites par les tribunaux.

La séance d'inauguration s'est terminée par un lunch où l'on a mangé du jambon sans trichines et bu du Bordeaux sans acide salicylique, a dit la *Petite République* du 24 mai. Parbleu !

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE HACHETTE ET COMP., BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 79

La librairie Hachette vient de mettre en vente un nouveau volume de Mme Stanislas Meunier, le **Monde végétal**, charmante introduction à l'étude de la botanique, pleine de faits intéressants.

Comme dans le *Monde animal*, œuvre précédente du même auteur, le plan est ici très-simple. Les plantes les plus dignes d'être décrites sont présentées successivement d'après le genre d'application qu'on en peut faire. Naturellement, les végétaux alimentaires occupent le premier rang, à ce point de vue, et divers chapitres concernent, les uns après les autres, les graminées, les palmiers, la vigne, les solanés comestibles, les légumineuses, l'olivier, les arbres fruitiers, le café, le thé, le cacao, le melon, les champignons.

Vient ensuite la légion des plantes industrielles, où, après les arbres des forêts, figurent le chanvre, les rosiers, l'iris, le crocus, les mousses, qui produisent la tourbe; les varechs, d'où l'on tire l'iode.

Cela nous amène aux végétaux utiles en médecine, et nous signalerons les notices consacrées par Mme Meunier aux pavots, aux quinquinas, au papayer, dont les curieuses propriétés digestives sont connues depuis si peu de temps, à la coca.

Les orchidées, la *Victoria regia*, les bruyères, les rhododendrons, les lis, les plantes carnivores, les népenthès, la senaisine, représentent les plantes d'ornement.

Un chapitre spécial concerne les poisons végétaux.

Sous ce titre : **La Planète que nous habitons**, par M. Stanislas Meunier, la même collection vient de s'enrichir d'un nouveau volume. Cet ouvrage présente un tableau des notions les plus élémentaires de l'astronomie physique et de la géologie du

(1) Voir *Moniteur scientifique*, avril 384.

point de vue fourni par les acquisitions les plus récentes de la science. Et l'on sait que l'Institut a naguère attribué un de ses prix d'astronomie aux découvertes de l'auteur.

Après la description de la Terre et de sa famille planétaire, le lecteur assiste à la formation même du système solaire en général et de la terre en particulier. La notion si féconde de l'âge différent des planètes lui est présenté et il en tire les conséquences les plus intéressantes sur la structure interne de notre globe et sur la manière dont la terre finira. Plus de 70 gravures ornent le texte et constituent, par le mélange de sujets astronomiques à des paysages terrestres, un ensemble d'une rare variété.

LIBRAIRIE G. MASSON, ÉDITEUR, 120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

Les Récréations scientifiques ou **l'enseignement par les jeux**; par GASTON TISSANDIER, rédacteur en chef du journal *La Nature*; seconde édition. 1 volume splendide, grand in-8°, avec 225 gravures dans le texte, dont 28 nouvelles. Prix : 10 fr.

Nous avons vu rarement un volume plus intéressant et mieux réussi que celui que vient de publier M. G. MASSON. Quant à l'auteur, il nous étonne chaque semaine par ses articles, si curieux et si variés de *La Nature*, le journal dont on ne peut plus se passer aujourd'hui et qui rend les services les plus signalés aux savants et aux gens du monde, auxquels il fait aimer et estimer la science.

Prix de *La Nature :* 20 francs par an.

Leçons sur les matières premières organiques. — Origine, — provenances, caractères, — composition, — sortes commerciales, — altérations naturelles, — falsifications et moyens de les reconnaître, — usages; par le docteur GEORGES PENNETIER, directeur du Muséum d'histoire naturelle de Rouen, officier d'Académie, professeur de physiologie à l'École de médecine, d'histoire naturelle et de micrographie à l'École supérieure de commerce et d'industrie, etc., etc. — 1 gros volume in-8°, de 1018 pages, avec 344 figures dans le texte. — Prix : 18 francs.

Cet excellent ouvrage est appelé à un grand succès et va devenir le *vade-mecum* de l'industriel, du droguiste et du pharmacien. Décidément, M. G. Masson a la main heureuse et il mérite cette faveur de la fortune, car il édite tous ses livres avec un grand soin et multiplie les illustrations avec ce goût parfait qui lui est familier.

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, RUE HAUTEFEUILLE, 19

Traité expérimental d'électricité et de magnétisme; par J.-E.-H. GORDON. secrétaire-adjoint de *The British Association.* Traduit de l'anglais et annoté; par M. J. RAYNAUD, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de télégraphie, avec le concours de M. SELIGMANN-LUI. ingénieur des télégraphes. Précédé d'une introduction, par M. A. CORNU, membre de l'Institut (Académie des sciences), professeur de physique à l'École polytechnique. — 2 volumes in-8°, de 700 pages chacun, avec 60 planches et 350 figures. — Prix des 2 volumes parus : 32 francs.

Erratum. — Numéro de mai, page 476, 6e ligne, en remontant, *au lieu de* : G. Devaux, *lire :* G. Delvaux.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

18913 PARIS. — Typographie de Vves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE - QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

475^e Livraison. JUILLET Année 1881

Avis aux Abonnés.

Ceux de nos Abonnés de la France qui n'ont pas acquitté leur abonnement pour 1881 sont prévenus qu'une traite de 21 francs, dont 1 franc pour frais d'encaissement, leur sera présentée dans le courant de juillet.

D^r QUESNEVILLE.

SOMMAIRE

BREVETS D'INVENTION PRIS EN FRANCE EN 1880

(Voir les listes précédentes du *Moniteur scientifique*, dans les numéros d'octobre 1875, novembre 1876, novembre 1877, septembre 1878, octobre 1879, septembre 1880).

Représentants des brevetés

DONT L'ADRESSE N'EST PAS INDIQUÉE A LA SUITE DE LEUR NOM

Albert, rue des Templiers, 25, à Marseille.
Armengaud aîné, rue Saint-Sébastien, 45, à Paris.
Armengaud jeune, boulevard de Strasbourg, 23, à Paris.
Autier, rue du Bac, 40, à Paris.
Bachelu, rue de l'Hôtel-de-Ville, 40, à Lyon.
Bardin, rue Mazagran, 5, à Paris.
Barrault, boulevard Saint-Martin, 17, à Paris.
Baüer et Comp., boulevard Poissonnière, 22, à Paris.
Bender, rue Blanche, 8, à Paris.
Berton, rue Croix-des-Petits-Champs, 25, à Paris.
Blétry frères, rue des Filles-du-Calvaire, 6, à Paris.
Blondeau, avenue de la République, 10, à Paris.
Bonneville, rue de la Chaussée-d'Antin, 18, à Paris.
Brandon, rue Laffitte, 1, à Paris.
Bretton, cours Vitton, 20, à Lyon.
Brocard, rue Ferrandière, 44, à Lyon.
Buss, avenue Suffren, 40, à Paris.
Cahen (Albert), boulevard Saint-Denis, 1, à Paris.
Casalonga, rue des Halles, 15, à Paris.
Chaumonot, rue Lafayette, 188, à Paris.
Clair frères, rue de Lyon, 130, à Saint-Étienne.
Croizier, boulevard Magenta, 16, à Paris.
D'Aubreville, rue de Trévise, 22, à Paris.
Decamp, rue Truffaut, 60, à Paris.
Delvaille, avenue d'Eylau, 14, à Paris.
Desnos, boulevard Magenta, 11, à Paris.
Dieuaide, rue de la Banque, 18, à Paris.
Dreyfous, rue de Bondy, 32, à Paris.
Dubreuil, rue du Chemin-de-Fer, 35, à Roubaix.
Dufréné, rue de la Fidélité, 10, à Paris.
Dumas, boulevard Beaumarchais, 95, Paris.
Faugé, rue Malher, 20, à Paris.
Fredureau, rue Lafayette, 18, à Paris.
Girard et Comp., boulevard Magenta, 84, à Paris.
Gudmann, boulevard du Temple, 12, à Paris.
Guy, rue du Faubourg-Saint-Martin, 34, à Paris.
Haass, rue Blanche, 8, à Paris.
Hebert, boulevard Magenta, 11, à Paris.
Hebré, boulevard Sébastopol, 82, à Paris.
Hutchings, rue Caumartin, 54, à Paris.
Leblanc et Pagès, rue Sainte-Apolline, 2, à Paris.
Mathieu, boulevard Voltaire, 71, à Paris.
Mennons jeune, rue Basse-du-Rempart, 52, à Paris.
Meresse, rue Châteaudun, 5, à Paris.
Meslin-Boffard, rue Vivienne, 26, à Paris.
Rombi, rue des Écoles, 33, à Paris.
Sainte et Comp., boulevard Sébastopol, 121.
Sautter, rue de l'Oratoire-Saint-Honoré, 6, à Paris.
Schmidt, rue de l'Oratoire, 6.
Sée, à Lille (Nord).
Tavernier, rue Richelieu, 15, à Paris.
Thirion, boulevard Beaumarchais, 95, à Paris.
Touaillon, boulevard Sébastopol, 72, à Paris.
Woëll (Frédéric), rue des Petites-Écuries, 13, à Paris.

A

Absorbant et poudre désinfectante perfectionnée. Gibbs, représenté par Barrault. B. 139025, du 6 octobre.

Absorption (Procédé d') et d'utilisation des gaz et vapeurs acides et spécialement des acides sulfureux. Winkler, représenté par Armengaud aîné. B. 139657, du 16 novembre.

Acide benzoïque (Procédé de fabrication de l') des éthers, de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde benzoïque, et en même temps des acides organiques, chlorures et des anhydrides, à l'aide du trichlorure et du bichlorure de benzyle en présence de certains sels métalliques. Max frères (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 137430, du 24 juin.

Acide cinnamique. Méthode pour le préparer et ses produits de substitution chlorés, bromés et nitrés. Société dite *Badische anilin und Soda Fabrick*, représentée par Bletry frères. B. 138275, du 16 août.

Acides goudronneux provenant de l'épuration des huiles de pétrole et de schiste. Leur traitement. Société anonyme des produits chimiques de la manufacture de Javel, représentée par Armengaud jeune. B. 137560, du 1er juillet.

Acide phosphorique. Perfectionnements dans les préparations pulvérulentes d'acide phosphorique pour être employées dans la fabrication des poudres de boulangerie et dans les moyens de produire de telles préparations. Horsford, représenté par Armengaud aîné. B. 138036, du 31 juillet.

Acides sulfoniques. Production de leurs sels alcalins. Farb Werke Vorm Meister Lucius et Brüning, représentés par Armengaud jeune. B. 140104, du 11 décembre.

Acide sulfureux (Gaz). Construction et applications d'appareils de production et d'utilisation du gaz sulfureux dans diverses industries et notamment dans les fabriques et raffineries de sucre indigène ou exotique. Vivien et Messiau, route du Cateau, à Cambrai (Nord). B. 139558, du 10 novembre.

Acide sulfurique et autres acides corrosifs. Leur concentration, par Nobel, représenté par Armengaud aîné. B. 134490, du 9 janvier.

Acide sulfurique anhydre. Procédé pour le produire. Wolters, représenté par Barrault. B. 134592, du 16 janvier.

Acide sulfurique. Perfectionnements dans sa fabrication. Benker, représenté par Armengaud jeune. B. 137956, du 26 juillet.

Acide sulfurique. Procédé destiné à économiser les produits nitreux dans la fabrication. Benker et Lasne, représentés par Armengaud jeune. B. 139419, du 30 octobre.

Acide tannique. Nouveau procédé d'extraction de cet acide et des extraits des bois de teinture, par la dialyse des bois de châtaignier, de chêne, de sapin ou de leur écorce, et les divers bois de teinture. Kohl-

rausch représenté par Armengaud jeune. B. 134979, du 10 février.

Acier. Perfectionnements dans le traitement de l'acier et autres métaux à l'état de fusion, et dans les moyens et appareils employés à cet effet. Perfectionnements applicables, en partie, à d'autres usages. Webb, représenté par Barrault. B. 134524, du 13 janvier. Addition du 20 janvier.

Acier spécial pour la fabrication des pièces moulées de tout poids et de toutes dimensions. Cordier et Larocque, représentés par Desnos. B. 135158, du 19 février.

Acier. Perfectionnements dans sa fabrication. Harmet, représenté par Sautter. B. 135297, du 27 février.

Acier. Nouveau mode d'emploi des tournures ou limailles de fer ou de fonte, chute de tôles minces et autres menus ribions, pour la reproduction de l'acier. Micolon, représenté par Lepinette et Rabillaud, avenue de Saxe, 66, à Lyon (Rhône). B. 135412, du 4 mars. Addition du 26 avril.

Acier spécial dit *acier Grafton*. Grafton et Comp., représentés par Desnos. B. 135431, du 6 mars.

Acier. Perfectionnements dans sa fabrication. Scott, représenté par Desnos. B. 136003, du 24 mars.

Acier-fonte. Produit nouveau. Sa fabrication. Braconnier, rue de la Monnaie, 5, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 135661, du 22 mars.

Acier et pièces de fonte. Perfectionnements dans la fabrication et la production. Wilson, représenté par Brandon. B. anglais n° 137082, du 5 juin.

Acier. Transformation en fer fin, doux et malléable, par la décarburation. Garnier, représenté par Brocard. B. 137306, du 15 juin.

Acier. Procédé perfectionné par l'adjonction aux convertisseurs Bessemer, de fours, réservoirs spéciaux. Derval, représenté par Armengaud jeune. B. 137575, du 2 juillet.

Acier. Transformation du fer en acier. Louis Feucher, à Beaumont (Ardennes). B. 137850, du 22 juillet.

Acier. Procédés de fabrication d'acier et de gaz d'éclairage. Aube, à Paris, rue Pasquier, 25. B. 137995, du 28 juillet. Addition du 30 novembre.

Acier. Perfectionnements dans la fabrication. Lindberg, représenté par Desnos. B. 138146, du 7 août.

Acier. Procédé et appareil pour la production directe de l'acier au moyen du minerai, permettant, en outre, de recueillir le métal précieux contenu dans ce dernier. Hall et Van Vleck, représentés par Desnos. B. 139272, du 21 octobre.

Affinage des fontes et production de l'acier. Appareil. Ponsard, représenté par Dumas. B. 138322, du 18 août.

Agglomération (Procédé d') des minerais de zinc et de charbon réductif. Binon et Grand fils, représentés par Dumas. B. allemand n° 139496, du 5 novembre.

Agriculture. Procédés d'application à l'agriculture des propriétés fertilisantes ou toxiques des gaz et des vapeurs. Bourdon, représenté par Desnos. B. 135258, du 25 février. Addition du 16 décembre.

Aimants. Perfectionnements apportés aux aimants, aux téléphones et aux combinaisons des aimants avec téléphones. Eaton, représenté par Brandon. B. anglais n° 136471, du 1er mai.

Aimants composés permanents (Perfectionnements dans les) et dans les électro-aimants, dans les téléphones électriques et les circuits téléphoniques. Russel, représenté par Armengaud jeune. B. 136996, du 1er juin.

Air atmosphérique. Système de condensation, de réfrigération et de chauffage par son emploi. Decamps et Delloy, représentés par Casalonga. B. 137977, du 27 juillet.

Air hygiénique ou médicamenteux destiné à la guérison de certaines maladies des voies respiratoires et à d'autres applications. Appareil pour sa préparation. Bell, représenté par Casalonga. B. 135331, du 1er mars.

Air. Procédé pour préserver de l'action de l'air ou d'autres agents la surface du bois, des métaux, du cuir, de la corne, etc. Mayer, représenté par Desnos. B. 138197, du 11 août.

Air. Procédé et appareils pour la réfrigération et la dessication de l'air. Alleu, représenté par Desnos. B. 138745, du 6 septembre. Addition du 25 septembre.

Air vicié. Perfectionnements dans l'application et l'emploi des produits chimiques pour le purifier et appareils employés à cet effet. Neale, représenté par Albert Cahen. B. 138350, du 20 août.

Albumine du sang. Procédé de décoloration par la lumière électrique. Monet, représenté par Armengaud jeune. B. 139732, du 19 novembre.

Albumine. Procédé de fabrication des produits remplaçant l'albumine pour la fixation des matières colorantes dans l'impression et la teinture des tissus. Hofmeier, représenté par Barrault. B. 139986, du 4 décembre.

Alcool. Procédés de fabrication industrielle et utilisation des résidus de cette industrie. Mehay et Porion, élisant domicile chez Corenwinder, rue Solférino, 61, à Lille (Nord). B. 135757, du 27 mars.

Alcools. Perfectionnements aux appareils à les rectifier. Egrot, représenté par Cartier, à Paris, rue de Vaugirard, 37. B. 136619, du 12 mai.

Alcools. Perfectionnements apportés à leur rectification et à la séparation méthodique des liquides mélangés. Pictet, représenté par Sautter. B. 137921, du 24 juillet.

Alcools. Perfectionnements dans la fabrication. Mac Gaan et Glassford, représentés par Sautter. B. anglais n° 138098, du 4 août.

Alcools. Méthode de production des alcools inodores et incolores, avec raffinage et régénération des matières premières employées. Roessler, représenté par Desnos. B. 138255, du 14 août.

Alcools mauvais goût. Procédé de désinfection. Naudin et Schneider, rue Croix-Doucette, 56, à Montreuil-sous-Bois (Seine). B. 138468, du 30 août.

Alcools mauvais goût. Procédé de désinfection. Naudin et Schneider, représentés par Tavernier. B. 139690, du 17 novembre.

Alcools. Perfectionnements apportés aux procédés et appareils d'épuration et de rectification. Barbet, à la Madeleine-lez-Lille (Nord). B. 138604, du 9 septembre.

Alcools. Perfectionnements aux appareils employés à rectifier ou raffiner les alcools. Savalle, à Paris, avenue du Bois-de-Boulogne, 64. B. 138688, du 14 septembre.

Alliages de nickel et d'acier, de nickel de fer et du bronze de nickel. Elmore, représenté par Tavernier. B. 136943, du 29 mai.

Alliage nouveau ou composé métallique. Dick, représenté par Bonneville. B. 137117, du 8 juin.

Alliages métalliques (Genre d'). Hœper, représenté par Dumas. B. anglais 140207, du 17 décembre.

Allumoir électrique à conflagrateur articulé. François, à Roisel (Somme). B. 134565, du 19 janvier.

Allumoir fulminant. De Puygreffier, représenté par Desnos. B. 135024, du 12 février.

Allumoir électrique à gaz hydrogène. Mellier, représenté par Armengaud jeune. B. 138565, du 3 septembre.

Allumoir magique. Monduis, quartier Malmourgue, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139908, du 25 novembre.

Aluminium. Perfectionnements dans la fabrication. Herran et Tuau, représentés par Armengaud aîné. B. 135075, du 14 février.

Amertume des lupins. Procédé pour l'enlever. Schlæger, représenté par Desnos. B. 137951, du 26 juillet.

Amidon. Perfectionnements dans sa fabrication. Dubreucq, représenté par Desnos. B. 137667, du 7 juillet.

Amidon. Perfectionnements dans la fabrication et la préparation. Scott, représenté par Armengaud jeune. B. 137742, du 10 juillet.

Amidon et gluten. Procédé perfectionné pour l'obtenir au moyen de blé de Turquie ou maïs. Bennett et Jebb, représentés par Desnos. B. 138428, du 27 août.

Ammoniaque. Procédé pour l'extraire dans la carbonisation des os et autres matières azotées, et appareils qui y sont employés. Lorenzen, représenté par Leblanc et Pagès. B. 134521, du 13 janvier.

Ammoniaque. Procédé d'extraction des urines, eaux vannes et tous autres liquides renfermant les composés azotés. Leclerc et Brullé, rue du Ruisseau, 91, à Paris. B. 134557, du 14 janvier.

Ammoniaque et ses composés. Procédé et appareil perfectionné pour leur fabrication. Rickmann et Thompson, représentés par Armengaud jeune. B. anglais nº 135467, du 9 mars.

Ammoniaque. Perfectionnements dans sa fabrication par l'azote de l'air et dans les appareils employés pour cette fabrication. Basset, représenté par Desnos. B. 136321, du 24 avril.

Ammoniaque. Nouveau procédé pour la production de grandes quantités pendant la distillation sèche des substances azotées par l'introduction d'eau, de vapeur ou de vapeur surchauffée dans les appareils distillatoires. Richters, représenté par Brandon. B. 137763, du 12 juillet.

Ammoniaque. Son extraction des vidanges. Bilange, représenté par Armengaud jeune. B. 138289, du 17 août.

Ammoniaque liquide. Procédé perfectionné de fabrication et appareils y servant. Marsh, représenté par Brandon. B. anglais n. 138394, du 24 août.

Ammoniaque. Appareil continu pour sa fabrication des solutions de sels ammoniacaux par le moyen de la chaux ou de la magnésie. Rube, Engeloke et Krause, représentés par Gudmann. B. 138425, du 27 août.

Anis au nougat. Produit nouveau. Rougeot, représenté par Desnos. B. 138484, du 30 août.

Anthracène. Perfectionnements dans sa fabrication. Warren, représenté par Bonneville. B. 137728, du 10 juillet.

Appareil aérostatique gouvernable dit *aéroveloce*. Kress, représenté par Dumas. B. 135504, du 10 mars.

Appareil pour l'absorption et le lavage des gaz et des vapeurs. Société anonyme des manufactures de produits chimiques du Nord, représentée par Desnos. B. 135575, du 13 mars.

Appareil à aspirer les parfums et les odeurs. Klotz, représenté par Bonneville. B. 136511, du 4 mai.

Appareil avertisseur pour téléphones. Trouvé, représenté par Desnos. B. 138963, du 2 octobre.

Appareils de condensation. Perfectionnements apportés, Rillieux, représenté par Armengaud aîné. B. 135517. du 11 mars.

Appareil pour la conservation des produits alimentaires et produits fermentescibles. Robert, élisant domicile chez le sieur Saison, à Paris, rue Saint-Honoré, 227. B. 135878, du 2 avril. Addition du 8 septembre.

Appareil de carbonatation. Ricard, rue de la Liberté, 3, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 135972, du 8 avril.

Appareil de combustion permettant de produire très-promptement de hautes températures, et ses diverses applications. Paquelin, à Paris, rue de Provence, 60. B. 136181, du 17 avril.

Appareil à chauffer le vin. Kirchner, représenté par Gudman. B. 136846, du 24 mai.

Appareil cylindrique dit *le Foudroyant*, pour la destruction des insectes. Ermel, rue Esquermoise, nº 77, à Lille (Nord). B. 136869, du 15 mai.

Appareil pour la conversion de l'eau de mer en eau potable, lesdits appareils étant également applicables à la condensation, au rafraîchissement et au filtrage des liquides et des gaz. Willoughby, représenté par Mennons jeune. B. 138067, du 2 août.

Appareil pour la carbonisation et la distillation de la houille. Semet et Solvay, représentés par Barrault. B. 139692, du 17 novembre.

Appareil de chauffage et d'éclairage. Perfectionnements. Thomas, représenté par Barrault. B. 140278, du 22 décembre.

Appareil à carburer le gaz d'éclairage. Perfectionnements. Kidd, représenté par Bonneville. B. 135931, du 6 avril.

Appareil à carburer le gaz d'éclairage. Bischoff, représenté par Brandon. B. 138035, du 31 juillet.

Appareil à carburer l'air et en faire un gaz combustible pour l'éclairage et le chauffage. Westinghouse, représenté par Armengaud jeune. B. anglais du 1er décembre, nº 139934.

Appareil à cuire le lait. Bréhier, représenté par Dumas. B. 139829, du 24 novembre.

Appareil de déclanchement applicable aux brûleurs électriques. Compagnie générale d'éclairage électrique, représentée par Armengaud jeune. B. 139568, du 10 novembre.

Appareil de décomposition des liquides réductibles en gaz. Rivière, représenté par Albert Cahen. B. 139199, du 16 octobre.

Appareil désinfectant. Egasse, représenté par Leblanc et Pagès. B. 134840, du 31 janvier.

Appareil à désinfecter les gaz des voitures de vidange. Société dite *l'Usine Saint-Luc*, représentée par Armengaud jeune. B. 135946, du 6 avril.

Appareils désinfecteurs hydro-inodores. Jaquet, rue de Chartres, 23, à Lyon (Rhône). B. 139120, du 11 octobre.

Appareil destiné à préserver la vigne du phylloxera, etc., Couton, à Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). B. 135387, du 4 mars. Addition du 3 juillet et du 24 décembre.

Appareil destiné à produire des tissus gaze et-mousseline. Abraham, à Saint-Quentin (Aisne). B. 135678, du 20 mars.

Appareil destiné à la destruction des insectes nuisibles. Cloux, représenté par Leblanc et Pagès. B. 138866, du 25 septembre.

Appareil destiné à la destruction des cors aux pieds,

durillons, œils de perdrix. Luchard, rue de Longvie, 43, à Dijon (Côte-d'Or). B. 140358, du 15 décembre.

Appareil destiné à éviter les accidents occasionnés par l'inflammation des matières volatiles, telles que pétrole, essences, schistes, etc. Van Malderen, avenue de la Gare, à Soissons (Aisne). B. 140451, du 31 décembre.

Appareil destiné à désinflammer le corps humain. Bernhard, représenté par Armengaud aîné. B. 134766, du 27 janvier.

Appareil destiné à épurer et à régénérer le sang. Bernhard, représenté par Armengaud aîné. B. 134767, du 27 janvier.

Appareil destructeur des insectes nuisibles. Pays, représenté par Armengaud aîné. B. 138750, du 17 septembre.

Appareil pour la division du courant électrique dans le vide. Ballot, à Paris, boulevard Malesherbes, 136. B. 137536, du 30 juin.

Appareil diviseur humecteur à vapeur pour le traitement des chaux hydrauliques et des ciments. Benoît Charvet et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 135192, du 21 février.

Appareils de diffusion et macération. Perfectionnements. Cail et Comp., représentés par Moret, à Paris, quai de Grenelle, 15. B. 136858, du 25 mai.

Appareil à distiller continu. Boissaye, à Paris, 3, rue de Rigny. B. 134620, du 17 janvier.

Appareil à distiller de l'eau. Bujard, à Javrezac (Charente). B. 134652, du 23 janvier.

Appareils destinés à produire de la chaleur, de la lumière et de la force motrice, des huiles hydrocarbonées. Perfectionnements. Holland, représenté par Meslin-Boffard. B. 134672, du 21 janvier.

Appareils de distillation et de sublimation. Perfectionnements. Lürmann, représenté par Armengaud jeune. B. 138504, du 31 août.

Appareils pour dégraisser et laver la laine et autres matières filamenteuses. Mac Naught (les sieurs), représentés par Brandon. B. anglais, n° 137737, du 10 juillet.

Appareil diothéralyseur et procédés pour l'extraction des sucs végétaux. Legrip, représenté par Desnos. B. 138114, du 5 août.

Appareil d'éclairage électrique. Pilleux, à l'Italienne, près Beauvais (Oise). B. 134651, du 22 janvier. Addition du 7 février, du 22 mars et 13 avril.

Appareil d'éclairage au moyen de la volatilisation des essences minérales. Compagnie du gaz universel de Bruxelles, représentée par Desnos. B. 135812, du 27 mars.

Appareils d'éclairage et briquets de poche. Perfectionnements. Kœhler, représenté par Armengaud jeune. B. 139112, du 12 octobre.

Appareils électriques pour appartements. Chené, à Auch (Gers). B. 135083, du 14 février.

Appareil électrique à signaux dit *appareil automatique transmetteur de signaux*. Bartelous, représenté par Dumas. B. 136114, du 14 avril.

Appareils électriques. Perfectionnements. Reclus, représenté par Leblanc et Pagès. B. 136881, du 25 mai.

Appareil électro-acoustique dénommé *phonophore*. De Wreden, représenté par Armengaud jeune. B. 137791, du 13 juillet.

Appareil électrique. Petit, rue Pelleport, 136, à Bordeaux (Gironde). B. 138604, du 9 septembre.

Appareils et becs qui servent à l'éclairage et au chauffage par le pétrole. Innovations. Schultz et Wulff, représentés par Gudmann. B. 134742, du 20 août.

Appareil dit *brise-mousses*, employé dans la fabrication du sucre. Martinot, représenté par la dame Bucaille, rue des Rosiers, 78, à Saint-Ouen (Seine). B. 138877, du 14 septembre.

Appareils à étiqueter les bouteilles, boîtes, paquets et autres objets. Perfectionnements. Collas, représenté par Mennons jeune. B. 135334, du 2 mars.

Appareils d'évaporation à surfaces multipliées soit à l'air libre, soit dans le vide. Kaulek, représenté par Armengaud jeune. B. 139594, du 11 novembre.

Appareils à évaporer les dissolutions salines au contact de l'air. Perfectionnements. Faesch, représenté par Sautter. B. 137262, du 15 juin.

Appareils employés au service téléphonique. Perfectionnements. Haskins, représenté par Sautter. B. 139808, du 23 novembre.

Appareils évaporatoires à circulation rapide. Perfectionnements. Piault, représenté par Bouron, place de la République, 13. B. 136576, du 10 mai.

Appareil pour l'examen de la faculté de germination à l'égard de différentes espèces de semences. Jensen, représenté par Barrault. B. 138959, du 2 octobre.

Appareils et engins divers destinés à la fabrication du carbonate de soude par la réaction du bicarbonate d'ammoniaque, soit du gaz ammoniac, soit du gaz acide carbonique sur le sel marin. Rivière de la Souchère et Hessé, cours Lieutaud, 174, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139301, du 12 août.

Appareil appliqué au filtrage des eaux. Lesage, représenté par Bardin. B. 134667, du 21 janvier.

Appareil pour éteindre sans danger les lampes à pétrole et pour empêcher toute production de fumée après l'extinction. Hanning et Simon, représentés par Bauer et Comp. B. 135046, du 13 février.

Appareils extincteurs d'incendies. Perfectionnements. Jarvie et Miller, représentés par Brandon. B. anglais 135497, du 10 mars.

Appareil fixe ou portatif pour distiller les marcs de raisin. Rollet, représenté par Lepinette et Rabillaud, avenue de Saxe, 66, à Lyon (Rhône). B. 134924, du 4 février.

Appareils à filtrer. Perfectionnements. Brandt, représenté par Casalonga. B. 135948, du 6 avril.

Appareils à filtrer. Moore, représenté par Armengaud jeune. B. 136890, du 25 mai.

Appareil à filtrer les vins et autres liquides, dit *filtre rotatif ou centrifuge*. Formis Benoît et Geniez, à Montpellier (Hérault). B. 139794, du 30 juillet.

Appareil à filtrer les vins par le vide, dit *pompe filtrante*. Formis-Benoît, à Montpellier (Hérault). B. 137453, du 26 juin.

Appareil à fabriquer la résine. Cazaux, à Beliet (Gironde). B. 135833, du 3 avril.

Appareil à fabriquer le gaz et principalement l'hydrogène pur. Perfectionnements. Stern, représenté par Armengaud jeune. B. 137675, du 7 juillet.

Appareils pour produire, emmagasiner et distribuer l'hydrogène et des hydrocarbures au moyen de liquides carburés et applications. Atkins, représenté par Desnos. B. anglais 135940, du 6 avril.

Appareils producteurs du froid, pour fabriquer de la glace ou pour toute autre opération de réfrigération. Perfectionnements dans la méthode et les appareils. Gormars, représenté par Casalonga. B. 139928, du 1er décembre.

Appareils frigorifiques à canalisation destinés au transport du froid. Nobel, représenté par Armengaud aîné. B. 140181, du 16 décembre.

Appareils à produire la glace ou le froid. Société anonyme *Le Froid*, représentée par Tellier, avenue de Versailles, 99. B. 135935, du 6 avril. Addition du 26 juillet.

Appareils et machines à faire la glace. Ballantine, représenté par Guy. B. 138163, du 9 août.

Appareils à gazéifier les eaux, les vins et les bières. Perfectionnements. Thomas, représenté par Bonneville. B. 135642, du 18 mars.

Appareil générateur de lumière dit *photogène*. Cabanyes y Oleinellas, représenté par Armengaud jeune. B. 137065, du 4 juin.

Appareil servant à la production des gaz qui peuvent être employés à l'éclairage et au chauffage domestique et industriel. Juthe-Vouriot et Voisin, à Pont-d'Ain (Ain). B. 138568, du 6 septembre.

Appareil et moyen propres à augmenter le pouvoir éclairant des gaz. Williams, représenté par Bonneville. B. 138575, du 4 septembre.

Appareils et procédés perfectionnés pour régler l'alimentation des liquides combustibles pour l'éclairage et le chauffage. Hopkinson, représenté par Armengaud jeune. B. 135818, du 27 mars.

Appareil à incinérer et à dessécher. Rombaux, à Valenciennes, rue des Moulineaux, 6 (Nord). B. 136310, du 27 avril.

Appareil à inhalation permanente pour le traitement local des maladies des organes respiratoires. Neddermann, représenté par Geiger, à Belfort. B. 135528, du 16 mars.

Appareil pour injecter du liquide dans les yeux. Gould, représenté par Dumas. B. 135470, du 4 mars.

Appareils pour mesurer la force des betteraves et des ferments employés en distillerie et en brasserie. Champy, représenté par Barrault. B. 135463, du 9 mars.

Appareils isobarométriques pour transvaser les liquides renfermant du gaz. Enzinger, représenté par Armengaud jeune. B. 138741, du 12 août.

Appareil instantané pour photographie. Baillon, représenté par Déniau, rue Saint-Eloi, 109, à Tours (Indre-et-Loire). B. 139935, du 4 décembre.

Appareil pour le lavage des plaies. Théron et Blath, représentés par Bretton. B. 136695, du 14 avril.

Appareil de lavage et d'amalgamation des quartz pulvérisés et des sables aurifères. Thénot, à Mâcon (Saône-et-Loire). B. 140363, du 23 décembre.

Appareils perfectionnés pour blanchir, laver, nettoyer, faire bouillir, teindre et désinfecter. Scharr, représenté par Desnos. B. 135964, du 7 avril.

Appareil perfectionné pour purifier et vieillir les liqueurs. Wood, représenté par Armengaud jeune. B. 137378, du 22 juin.

Appareils pour produire de la lumière et de la chaleur par la combustion des huiles hydrocarbonées ou d'autres liquides ou gaz inflammables. Perfectionnements. Wilkins, représenté par Dieuaide. B. anglais 138856, du 25 septembre.

Appareils de lumière électrique. Gatehouse, représenté par Armengaud aîné. B. anglais 136895, du 25 mai.

Appareils à lumière électrique. Perfectionnements. Maxim, représenté par Desnos. B. 139812, du 23 novembre.

Appareil microphonique nouveau. Boudet, de Paris, représenté par le sieur Verdin, Paris, rue Gît-le-Cœur, 11. B. 139029, du 7 octobre.

Appareil et procédé nouveaux servant à l'enlèvement inodore des matières fécales et autres immondices et à leur transformation en substances commerciales, etc. Breyer, représenté par Bauer et Comp. B. 136116, du 14 avril.

Appareil et matières contre le phylloxera. Thevenot, rue Veyssette, 23, à Nîmes (Gard). B. 135637, du 18 mars.

Appareils à mélanger, triturer, amalgamer, etc., la farine et les ingrédients farineux, les substances pharmaceutiques ou autres semblables à l'état sec, pâteux ou mouillé. Hancok, représenté par Meslin-Boffard. B. anglais 136668, du 14 mai.

Appareil osmogène. Système Talma, représenté par Armengaud aîné. B. 136474, du 1er mai.

Appareils et dispositions particulières pour le traitement des immondices et des eaux d'égout. Bonnefin, à Paris, rue de l'Université, 37. B. 139049, du 8 octobre.

Appareil pour paralytiques. Bernhard, représenté par Armengaud aîné. B. 134768, du 27 janvier.

Appareil photographique perfectionné. Blair, représenté par Desnos. B. 134937, du 6 février.

Appareil photographique nouveau dit *le Touriste*. Enjalbert, boulevard du Jeu-de-Paume, 23, à Montpellier (Hérault). B. 135186, du 19 février.

Appareil photographique. Perfectionnements apportés. Van den Perre, représenté par Leblanc et Pagès. B. 137512, du 29 juin.

Appareil photographique appliqué au lever des plans. Nivet, à Luxé (Charente). B. 189778, du 23 novembre.

Appareil préventif contre les explosions dans les houillères. Schaffer et Budenberg, représentés par Brandon. B. 135844, du 30 mars.

Appareils pour la production et l'application de l'électricité et du magnétisme. Pulvermacher, représenté par Dreyfous. B. 135849, du 31 mars. Addition du 18 septembre.

Appareils producteurs de l'hydrooxyde de carbone, pour gaz d'éclairage et de chauffage. Alberti, représenté par Albert Cahen. B. 137874, du 21 juillet.

Appareil à pulvériser les liquides. Milliary, à Paris, rue de Richelieu, 65. B. 138502, du 31 août.

Appareils perfectionnés pour extraire la potasse de la laine. Harisson, représenté par Dufrené. B. 139045, du 8 octobre.

Appareil récréatif à rotation dit *le Plagioscope*, produisant l'illusion du renversement par la force centrifuge. Joyeux, à Chaville (Seine-et-Oise). B. 138120, du 9 août.

Appareil réfrigérant perfectionné. Holdsworth, représenté par Desnos. B. anglais 138798, du 21 septembre.

Appareil pour séparer les substances volatiles et caustiques, ainsi que les solutions neutres des substances solides au moyen de la force centrifuge. Krause, représenté par Bauer et Comp. B. 139050, du 8 octobre.

Appareil de saponification et distillation directes, sans l'emploi d'aucun réactif. Michel, chez Morane jeune, à Paris, rue Jenner, 23. B. 139271, du 21 octobre.

Appareils à signaux magnéto-électriques. Perfectionnements. Gouraud, représenté par Sautter. B. 139808, du 23 novembre.

Appareils télégraphiques. Perfectionnements apportés

Thompson et Selden, représentés par Desnos. B. 135059, du 13 février.

Appareils télégraphiques. Perfectionnements. Foote et Anderson, représentés par Desnos. B. 136842, du 24 mai.

Appareil télégraphique imprimant des caractères. Gouellain. Paris, passage Bosquet, 25. B. 137471, du 26 juin.

Appareils télégraphiques et téléphoniques. Perfectionnements. Davis et Dowd, représentés par Desnos. B. 138227, du 12 août.

Appareils téléphoniques (Perfectionnements dans les) et dans la marche d'horloges à l'unisson. Bliss, représenté par Brandon. B. 134944, du 7 février.

Appareils téléphoniques. Perfectionnements. Randall, représenté par Desnos. B. 139921, du 30 novembre.

Appareils et transmissions téléphoniques. Perfectionnements. Gower, représenté par Barrault. B. 137430, du 24 juin.

Appareils à transmettre les sons pour les personnes sourdes. Maillard, représenté par Mathieu. B. 134946, du 7 février.

Appareils et procédés pour la transformation, soit en travail, soit en électricité, de la chaleur fournie par une source à basse température. Leblanc, représenté par Armengaud jeune. B. 135868, du 1[er] avril. Addition du 2 octobre.

Appareils torréfacteurs. Perfectionnements. Lambert, représenté par Leblanc et Pagès. B. 135359, du 3 mars.

Appareil vaporisateur désinfectant, à rotation automatique. Prillwitz, représenté par Albert Cahen. B. 134842, du 31 janvier.

Appareil vaporisateur ou vaporarium. Corry, représenté par Barrault. B. 139253, du 20 octobre. Addition du 30 décembre.

Application du procédé de la chromo-lithographie à la fabrication de la fleur et du feuillage artificiels. Noblom, représenté par Geral, à Paris, rue de Rivoli, 56. B. 136587, du 10 mai.

Application nouvelle du vide obtenu par toute espèce de système à la distillation des produits résineux, leur transformation en huiles, la rectification et la désinfection de ces huiles. Mendes, Constant et Comp., avenue de Paris, 202, à Saint-Denis (Seine). B. 138782, du 20 septembre.

Application de la lumière électrique au blanchiment des tissus et à l'épuration des huiles de toutes origines. Claude, représenté par Armengaud jeune. B. 138799, du 21 septembre.

Application de l'ammoniaque liquide comme générateur de la force motrice. Aschèro, rue Bergère, 56, à Marseille (B.-R.) B. 138803, du 17 septembre.

Applications solides, par impression sur tissus, de poudres brillantes. Imbs, représenté par Desnos. B. 138886, du 27 septembre.

Application de la machine pneumatique modifiée pour la destruction des insectes nuisibles à la vigne. Laffon, Capendu (Aude). B. 138904, du 25 septembre.

Application de l'électricité à la commande des machines à composition typographique. Desnos, représenté par Hebert. B. 138916, du 29 septembre.

Apprêt de pelleteries. Chapal frères, à Paris, avenue de la Roquette, 33. B. 135493, du 10 mars.

Apprêts sur tissus. Perfectionnements dans l'application directe des apprêts sur tissus par impression mécanique, au moyen de machines à imprimer les tissus, dites : *machines à rouleaux*. Luthringer, grande rue Saint-Clair, 6, à Lyon (Rhône). B. 135825, du 16 mars. Addition du 19 novembre.

Apprêt de tissus pour sacs, inattaquables par les acides et par tous produits chimiques. Grouchy, représenté par Trouette, Paris, rue de Rivoli, 68. B. 137175, du 9 juin.

Apprêt de toiles hygiéniques mucilagineuses, adoucissantes et astringentes, pour l'hygiène domestique et la toilette de la peau. Les mêmes. B. 131176, du 9 juin.

Argenture des glaces, leur conservation. Kuhliger aîné, représenté par Godart. Paris, rue Puebla, 28. B. 138535, du 2 septembre.

Asphaltine. Préparation d'un produit dérivé des bitumes. Lancelot, représenté par Armengaud aîné. B. 136122 du 14 avril.

Aspiration (Nouveau système d') et de refoulement des vases molles et matières en suspension dans un liquide. Labat, place Richelieu, 8, à Bordeaux (Gironde). B. 135635, du 18 mars.

Aventurine. Nouvelle composition, imitation de l'aventurine, pour tabletterie, bijouterie, etc. Turbot et Mayer, représentés par Armengaud jeune. B. 134790, du 28 janvier.

Avertisseur téléphonique. Godefroy, à la Chapelle-Saint-Mesmin (Loiret). B. 134858, du 4 février.

Avertisseur téléphonique fonctionnant sans pile. Le Goarant de Tromelin, représenté par Evespue. Paris, rue de l'Hôtel-de-Ville, 2. B. 137439, du 25 juin. Addition du 29 septembre.

Azote. Son extraction de l'air et son application à l'agriculture sous forme assimilable par les plantes. Tellier, représenté par le sieur Rouleau, Paris, rue Herold, 20. B. 138472, du 31 août.

B

Baignoire électro-magnétique. Barda, représenté par Albert Cahen. B. 138006, du 29 juillet.

Balance romaine de précision. Guillaumond, représenté par Delorme, rue Saint-Louis, 14, Saint-Etienne (Loire). B. 140042, du 9 décembre.

Balance romaine à contrôle par l'impression du poids. Chameroy, représenté par Armengaud jeune. B. 140071, du 9 décembre.

Baleine végétale et ses applications. Produit nouveau. Auerbach, représenté par Desnos. B. 137596, du 3 juillet.

Ballons. Moyen de les diriger. Camion, Vrigne-aux-Bois (Ardennes). B. 135985, du 12 avril.

Balnéation électrique (Système de). Huss et Wesche, représentés par Hébert. B. 137628, du 6 juillet.

Baromètres. Perfectionnements ainsi qu'aux autres instruments écrivant automatiquement leurs indications, dits : *Enregistreurs*. Richard, Paris, impasse Fessart, 8. B. 139070, du 6 août. Addition du 26 octobre.

Baromètre enregistreur. Prudent-Lafontaine, Paris, galerie Montpensier, 18, Palais-Royal. B. 140014, du 7 décembre.

Baromètre de précision à grandes indications. Guichard et Comp., représentés par Desnos. B. 139145, du 14 octobre.

Batteries galvaniques. Perfectionnements et application de ces batteries aux machines (locomotives électriques). Faure, représenté par Casalonga. B. 139258, du 20 octobre.

Bernaline ou Colassine (suivant l'emploi) pour lessivage, dégraissage, teinture, etc. Fourneseau, Colas et Bremond, représentés par Brocard. B. 135097, du 12 février. Addition du 5 juillet.

Bière. Nouveau procédé de fermentation rationnelle de la bière avec économie du froid et obtention de ferment purifié. Velten, rue Bernard-du-Bois, 32, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139402, du 16 octobre.

Billes de billard imitant l'ivoire véritable. Ainmiller, représenté par Desnos. B. 137252 du 14 juin.

Bitartrate de chaux. Procédé d'extraction d'un nouveau produit des lies de vin, râpes et, en général, de tous déchets de vins par l'emploi des acides sulfurique ou muriatique et de carbonate de chaux. Czuba, Paris, rue du Pont-Neuf, 35. B. 140178, du 16 décembre.

Blanc de plomb. Procédé de fabrication. Lewis et Bartlett, représentés par Thirion. B. 135577, du 13 mars.

Blanchiment des tissus cotons purs ou mélangés de soie et de laine. Moyret, rue Sainte-Pauline, 21, Lyon (Rhône). B. 134538, du 8 janvier.

Blanchiment (Procédé de) et de mise à nu, par l'emploi du chlore gazeux, des fibres de paille cuites dans la soude caustique. Kauffmann, représenté par Casalonga. B. 135405, du 5 mars.

Blanchiment (Nouveau liquide de) des matières végétales, telles que lin, coton, chanvre, jute, etc. Casse, représenté par Barrault. B. 136521, du 5 mai.

Blanchiment à sec du coton manufacturé. Procédé Engeler, représenté par Desnos. B. 137212, du 11 juin.

Blanchiment des tissus et fils de laine (Procédé de). Allion, représenté par Dumas. B. 137372, du 22 juin.

Blanchiment des laines. Perreaux, Paris, rue Jean-Bart, 8. B. 137916, du 24 juillet.

Blanchiment par oxydation des crins, soies de porc ou de sanglier et autres matières analogues. Vicherd, représenté par Dumas. B. 137997, du 28 juillet.

Blanchiment des matières d'origine végétale ou animale et spécialement des matières textiles. Nouveaux procédés. Grawitz, Paris, boulevard Henri IV, 32. B. 139090, du 11 octobre.

Blendes. Perfectionnements dans le traitement des blendes contenant de la galène et d'autres minerais de zinc, de plomb et d'argent. Maxwell Lyte, représenté par Desnos. Brevet anglais nº 138457, du 28 août. Addition du 23 novembre.

Bobines électriques (Nouveau genre de) et leur construction. Belmont, représenté par Lepinette et Rabillaud, avenue de Saxe, 66, Lyon (Rhône). B. 138530, du 4 septembre. Addition du 12 octobre.

Bobines. Spires pour appareils électriques ou magnétiques appelées : *bobines Scarlett.* Scarlett, représenté par Desnos. B. 139163 du 16 octobre.

Bois. Procédé pour rendre le bois de toute essence plus ferme, dur, imperméable et compact et pour le teindre et l'embellir au moyen d'un mélauge de lait de chaux et d'urine. Francks, représenté par Bauer et Comp. B. 135802, du 27 mars.

Boissons gazeuses perfectionnées. Davidson, représenté par Armengaud jeune. B. 135506, du 10 mars.

Boisson dite : *coco national.* Roure, Coux (Ardèche). B. 135969, du 10 avril.

Boisson alimentaire dite : *café de malt.* Lipkau, représenté par Bonneville. B. 136130, du 15 avril.

Boissons alimentaires. Perfectionnements dans leur préparation. Bolanachi, représenté par Sautter. B. anglais nº 136601, du 11 mai.

Boîte galactomètre dite : *pèse lait.* Gorlier, représenté par Desnos. B. 138045, du 31 juillet.

Bonbons alimentaires hygiéniques. Clément, représenté par Dumas. B. 138666, du 11 septembre.

Bonbon au chocolat appelé : *langue de chat.* Marquis, représenté par Delvaille, Paris, avenue d'Eylau, 14. B. 139943, du 2 décembre.

Bonbon colonial dit : *american sugar.* Bories, Paris, passage Saint-Pierre-Amelot, 9. B. 140111, du 13 décembre.

Bouchons destinés aux bouteilles contenant des liquides aérés ou gazeux. Perfectionnements. Lamont, représenté par Dufréné. B. 140347, du 27 décembre.

Bougie électrique à point lumineux fixe. Marescot, avenue de la Gare, 46, Nice (Alpes-Maritimes). B. 134402, du 2 janvier.

Bougie régulateur électrique. Bobet, Paris, rue du Mont-Dore, 5, B. 134569, du 15 janvier.

Bougie électrique dite : *bougie inextinguible.* Debrun, rue Roland, 1, Bordeaux (Gironde). B. 140061, du 16 novembre.

Bougies en cire, stéarine, paraffine, etc. Perfectionnements apportés. Joret, représenté par Hebert. B. 135776, du 23 mars. Addition du 29 avril.

Bougies, chandelles, etc. Perfectionnments dans la fabrication. Tronchon, représenté par Le Blanc et Pagès. B. 139163, du 15 octobre.

Boussoles. Nouveau procédé pour démagnétiser les navires en fer et les vaisseaux de construction mixte afin d'empêcher la déviation des boussoles. Hopkins, représenté par Barrault. B. 134786, du 28 janvier.

Boussoles de poche ou autres. Perfectionnements apportés. Lechien (dame), représentée par Armengaud aîné. B. 139998, du 6 décembre.

Briques et autres produits réfractaires. Procédé de fabrication. André, représenté par Bonneville. B. 135011, du 11 février.

Briques réfractaires en magnésie. Nouveau mode de fabrication. Braconnier, rue de la Monnaie, 5, Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 136233, du 18 avril.

Brique nouvelle en coke s'employant au sec et à l'humidité, brique dite : *hydraulique.* Moirin, Angers (Maine-et Loire). B. 136239, du 15 avril.

Briquet électrique dit : *luciphore.* Mercier et Bizard, représentés par la dame Bizard, 29, boulevard de Grenelle, Paris. B. 134815, du 30 janvier.

Briquet nouveau. Remus, représenté par Bauer et Comp. B. 135574, du 13 mars. Addition du 13 mai.

Bronzage sur les papiers peints gaufrés ou autres produits similaires. Dumont, représenté par Cartier, Paris, rue de Vaugirard, 37. B. 134453, du 6 janvier.

Bronzage, argenture et dorure des bois sculptés. Nouveau procédé. Wirth, représenté par Desnos. B. 136332, du 24 avril.

Bronze. Nouveau procédé permettant d'obtenir des imitation de bronze et moyens employés à cet effet. Ward, représenté par Barrault. B. 135631, du 17 mars.

Bronze. Nouveau procédé prour bronzer les bois sculptés et, en général, les bois ouvrés de tous genres. Nottet, représenté par Dufrené. B. 135800, du 27 mars.

Bronze d'aluminium. Méthode perfectionnée pour le produire. Webster, représenté par Ivatts, Paris, rue Caumartin, 54. B. 136368, du 27 avril.

Broyeur-laveur permettant le broyage, le lavage et la séparation des matières de densités différentes conte-

nues dans tous les mélanges et notamment dans les minerais. Henry, Paris, rue des Feuillantines, 61. B. 135604, du 16 mars.

Brûleur (Genre de) pour liquides combustibles. Charlot et Comp., représentés par Dumas. B. 135747, du 24 mars. Addition du 1er mai.

Brûleur électrique. Clerc, Paris, avenue des Ternes, 86. B. 134519, du 13 janvier.

Brûleur électrique à grande lumière. Gérard-Lescuyer, représenté par Nusslaum, Paris, passage Cottin, 8, rue Ramey. B. 135130, du 18 février.

Brûleur électrique. Demare et Chevrollier, Paris, rue de Montenotte, 32. B. 140128, du 14 décembre.

Brûleurs à gaz. Von Szekrenyessy, Stern et Sugg, représentés par Armengaud jeune. B. 139056, du 8 octobre et B. 134727, du 24 janvier.

C

Café. Nouveau procédé d'amélioration. Robertet, Paris, rue du Faubourg-Saint-Martin, 11. B. 135301, du 28 février.

Café. Composition et fabrication d'un succédané. Bartels et fils, représentés par Casalonga. B. 138159, du 9 août.

Candélabre destiné à brûler sur les places publiques, les ateliers, etc., les liquides les plus fuligineux et, en particulier, sous le nom de métasoléine, les huiles lourdes de résine, etc. Guillemare, lycée de Reims (Marne). B. 135036, du 16 février.

Caoutchouc vulcanisé (Régénération de la gomme dans le). Roussel, rue Neuve, 13, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme). B. 134567, du 20 janvier.

Caoutchouc. Perfectionnements dans la fabrication des produits en caoutchouc vulcanisé, y compris l'hévéenoïd. Gorner, représenté par Desnos. B. 137301, du 16 juin.

Caoutchouc. Procédé pour son incorporation dans les huiles hydrocarbutées peu volatiles. Beckers, représenté par Armengaud jeune. B. 137482, du 26 juin.

Caoutchouc cuir pour semelles de chaussures et autres applications. Kapferer, représenté par Armengaud jeune. B. 139054, du 8 octobre.

Capsules-injections, capsules-collyres, capsules-suppositoires. Goupil. Paris, rue de Rivoli, 14. B. 134833, du 31 janvier. Addition du 18 février.

Carbonate de potasse. Sa fabrication à l'aide de la magnésie ou de son carbonate, d'un sel de potassium et l'acide carbonique. Engel, villa des Pins, Montpellier (Hérault). B. 140427, du 30 décembre.

Carburateur universel. Appareil applicable à toutes les industries manufacturières et aux besoins domestiques pour le chauffage et l'éclairage. Devolz, Passy-Paris, rue de la Tour, 11, B. 138990, du 4 octobre.

Carburateur (Genre de) pour la fabrication ou l'enrichissement du gaz d'éclairage. Lascols, représenté par Dumas. B. 139983, du 4 décembre.

Carburateur perfectionné. Sirié, représenté par Tavernier. B. 135557, du 13 mars.

Carburation du gaz d'éclairage avec l'essence de pétrole. Poupart-Vigier, rue Saunerie, 32, Avignon (Vaucluse). B. 135701, du 13 mars.

Carburation de l'air et du gaz. Procédés et appareils. Jackson, représenté par Desnos. B. 138771, du 18 septembre.

Carton. Nouveau procédé pour sa fabrication. Bredt, représenté par Armengaud jeune. B. 139070, du 3 décembre.

Cautère à flamme. Système perfectionné. Mathieu père et Guerard. Mathieu, représenté par Armengaud aîné. B. 135054, du 13 février.

Cautère double à aiguilles. Gougis, Mainvilliers (Eure-et-Loire). B. 135527, du 15 mars.

Celluloïd. Fabrication des plumes à écrire en celluloïd. Hugot, représentés par Albert Cahen. B. 134518, du 13 janvier.

Celluloïd. Son application à la tabletterie, l'ébénisterie, etc., où il est fait usage d'incrustations et moulures rapportées. Froment, représenté par Desnos. B. 134938, du 6 février.

Cellulose. Procédé pour extraire la cellulose des matières fécales des mammifères herbivores, spécialement de celles des chevaux, pour la fabrication du papier et les industries qui s'y rapportent. Dengg et Comp., représentés par Brandon. B. 136741, du 19 mai.

Cémentation (Application de la) à toute espèce d'aciers ou fers fondus régénérés; ces aciers ou fers pouvant, une fois cémentés, se refondre et se corroyer. Burlat et Comp., à Firminy (Loire). B. 134953, du 11 février.

Céruse et sulfate de baryte. Perfectionnements dans la fabrication de ces produits obtenus par précipitation. Freamann, représenté par Desnos. B. anglais n° 135202, du 21 février.

Céruse. Perfectionnements dans sa fabricatiou. Pompon-Levainville, représenté par Armengaud aîné. B. 137233, du 12 juin.

Chaleur. Perfectionnements dans sa production. Forbes, représenté par Sautter. B. 139756, du 20 novembre.

Chambre (Genre de) froide pour la conservation des poissons, viandes, etc. *Société nouvelle des pêcheries de la Méditerranée*, représentée par Dumas. B. 140206, du 17 décembre.

Charbons à combustion rationnelle pour les brûleurs électriques. *Société générale d'électricité* (procédés Jablochkoff), représentée par Armengaud jeune. B. 134726, du 24 janvier.

Charbons pour la lumière électrique et les piles (Fabrication d'un nouveau genre de). De Plas, représenté par Armengaud jeune. B. 135751, du 24 mars.

Charbons servant à produire et à employer l'électricité. Perfectionnements aux procédés de fabrication. Carré, représenté par Tillou, à la Nozaie (Seine-et-Marne). B. 136308, du 24 avril. Addition du 29 mai.

Charbons. Nouveaux moyens de les guider et conduire dans les lampes électriques. Million, Duport, Bredin et Troubat, représentés par Lepinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon (Rhône). B. 137309, du 17 juin. Addition du 19 octobre.

Charbons à sections articulées pour lumière électrique, Porter-Michaels, représenté par Hebré. B. 138418, du 26 août.

Charbons pour lampes électriques. Nouveau procédé de matières carbonisées. Maxim, représenté par Desnos. B. 140168, du 15 décembre.

Charbons. Fabrication et disposition pour l'éclairage électrique. De Changy, représenté par Desnos. B. 140199, du 17 décembre.

Charbon carbonaté et carbonisé, applicable particulièrement au chauffage des chaufferettes de voitures, chaufferettes portatives, etc. Lefranc, représenté par Albert Cahen. B. 135045, du 13 février.

Charbon naturel de bois. Nouveau combustible l'imitant. Stœrmer, représenté par Barrault. B. 138369, du 21 août.

Charbon animal. Appareil pour sa révivification. Thumb, représentée par Armengaud jeune. B. 136406, du 28 avril.

Chaussures de toutes sortes. Application d'une matière formée de poussière de bois et d'huiles siccatives à la fabrication desdites chaussures. Joussen, représenté par Desnos. B. 135520, du 11 mars.

Chaux insecticide destinée à combattre la pyrale. Belly, Moux (Aude). B. 135062, du 14 février.

Chaux mélassique. Appareil à marche continue pour sa fabrication et trituration. Bock de Wulfingen, représenté par Dumas. B. 138452, du 28 août.

Chaux hydraulique. Nouveau système de fabrication dit : *blutage à sec.* Marchier, Privas (Ardèche). B. 139601, du 15 novembre.

Chemin de fer électrique (Système de). Oyens, représenté par Armengaud jeune. B. 140362, du 27 décembre.

Chèques et autres papiers monétaires. Leur perfectionnement pour prévenir la fraude et faciliter la découverte de la fraude par l'altération de ces pièces. Nesbit, représenté par Barrault. B. 139881, du 27 novembre.

Chevelure. Perfectionnements dans les procédés de restauration pour lui rendre sa couleur et colorer les cheveux gris et blancs. Bramwel, représenté par Sautter. B. 137161, du 9 juin.

Chlorate de potasse (Perfectionnements pour prévenir les explosions des composés de) et servant aussi à augmenter sa force explosive. Pattison, représenté par Guy. B. 135326, du 1er mars.

Chlore. Nouveau procédé industriel pour sa fabrication. Stein, représenté par Desnos. B. 134579, du 15 janvier.

Chlore et chlorure de chaux. Perfectionnements dans la fabrication. Jolvay, représenté par Meslin-Boffard. B. 135252, du 25 février.

Chlorure de calcium. Procédés nouveaux dans la décomposition du chlorure de calcium et dans le traitement des résidus de cette fabrication. Solvay, représenté par Barrault. B. 135253, du 25 février.

Chlorure de chaux. Perfectionnements dans sa fabrication. Kopfer, représenté par Armengaud aîné. B. 135146, du 18 février.

Chocolat. Application du goudron et du quinquina au chocolat, aux biscuits de toutes sortes, liqueurs, sirops, confitures et à la confiserie en général ainsi qu'à toutes sortes de liquides. Serradel (dame), représentée par Bauer et Comp. B. 135709, du 22 mars.

Chronographes. Perfectionnements. Douglas, représenté par Desnos. B. 140170, du 15 décembre.

Chronomètre normal paralysant l'influence des températures, ses applications nombreuses. Muller et Pollak, représentés par Moresse. B. 134515, du 12 janvier.

Chronotachygraphe ou enregistreur mécanique des vitesses. Ferrero, représenté par Armengaud aîné. B. 136602, du 11 mai.

Ciments et plâtres polis. Fabrication d'objets divers. Bojat, Vourles (Rhône). B. 135409, du 27 février.

Ciment. Nouveau procédé de coloration. Trapon, représenté par Jacob, Chalon-sur-Saône (Saône-et-Loire). B. 135911, du 3 avril.

Ciment métallique à base de zinc. Diverses applications. Ceyras, représenté par le sieur Deslandes, Paris, rue Montparnasse, 47. B. 139,848, du 26 novembre.

Cirage. Fabrication d'un nouveau cirage dit : *cirage du bon broyeur.* Davaillan, représenté par Armengaud aîné. B. 139948, du 2 décembre.

Cirage nouveau colorié et cirage noir. Fernbach, rue du Pont-Mouja, 4, Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 138346, du 23 août. Addition du 17 septembre et 13 décembre.

Clarification des eaux provenant du lavage des laines et des moulins à foulon et procédé pour obtenir et utiliser les résidus graisseux. Neumann (dame), représentée par Barrault. B. 134441, du 5 janvier.

Colles. Procédé de préparation des colles et des matières premières destinées à leur fabrication. Tolin frères, représentés par Armengaud jeune. B. 134871, du 2 février.

Colle de poisson, de gélatine et colle forte. Nouveau procédé de fabrication. Penney, représenté par Dewamin, Paris, quai du Louvre, 10. B. 138348, du 20 août.

Coloration des bois, corne, ivoire, os, etc. (Nouveau procédé de). Batonnier, représenté par Armengaud aîné. B. 135922, du 5 avril. Addition du 9 juin et du 30 octobre.

Communications électriques (Système de) pouvant s'appliquer aux installations téléphoniques ou télégraphiques. Barlelous, représenté par Dumas. B. 138097, du 4 août.

Communications électriques téléphoniques et autres. Perfectionnements. Culbertson et Brown, représentés par Sautter. B. 139997, du 6 décembre.

Composé nouveau infusible applicable aux revêtements des fourneaux et à la fabrication des briques, creusets et autres produits réfractaires. Daplincourt, Meunier et Comp., représentés par Mennons jeune. B. 138048, du 7 août.

Composé amylacé perfectionné. Locke, représenté par Armengaud jeune. B. 139431 du 2 novembre.

Composés lubrifiants. Perfectionnements dans la fabrication ou la production. Irvine, représenté par Barrault. B. 139648, du 15 novembre.

Compteurs à gaz. Procédé pour empêcher la congélation et l'évaporation de l'eau ainsi que l'altération de ces appareils par l'emploi d'un produit désigné sous le nom de *cendrine.* Pelouze, représenté par Desnos. B. 135502, du 10 mars.

Compteur perfectionné à niveau constant, destiné à mesurer exactement toutes espèces de gaz. Rodberg, rue Judaïque prolongée, 15, Bordeaux (Gironde). B. 135377, du 25 février. Addition du 10 avril.

Compteur d'eau. Valentin, représenté par Armengaud aîné. B. 135607, du 16 mars.

Compteur d'eau. Martin, rue de la Brasserie, 13 bis, Nantes (Loire-Inférieure). B. 136387, du 29 avril.

Compteur d'électricité. Deprez (Marcel) et Carpentier, représentés par Armengaud jeune. B. 135888, du 2 avril.

Concentration de l'acide sulfurique et autres acides corrosifs. Nobel, représenté par Armengaud aîné. B. 134490, du 9 janvier.

Condensateurs électriques. Procédé pour leur faire reproduire la parole et en particulier au condensateur dit : *le condensateur chantant.* Dunand et Chevrant, représentés par Schlienger, Paris, rue d'Antin, 3. B. 140133, du 14 décembre.

Conducteurs électriques pour lignes télégraphiques et téléphoniques en vue d'empêcher les courants induits de troubler la transmission des messages, Perfectionnements apportés. Société dite : *The Chinnock Elec-*

tric Company, représentée par Dumas. B. 135120, du 17 février.

Conducteurs électriques. Enveloppe isolante. Allen, représenté par Bonneville. B. 136759, du 20 mai.

Conducteurs pour téléphones, télégraphes et autres fils souterrains. Lamb, représenté par Armengaud jeune. B. 137521, du 29 juin.

Conducteurs d'électricité. Perfectionnements ainsi que dans la disposition et la manière de les employer pour les téléphones et les télégraphes. Heaviside, représenté par Dufréné. B. 139017, du 6 octobre.

Conducteurs (Perfectionnements dans les systèmes de) pour la distribution de l'électricité comme agent d'éclairage et de force motrice et dans les dispositions qui s'y rapportent. Edison, représenté par Brandon. B. 139588, du 11 novembre.

Conservation des poissons et autres substances alimentaires par un système de chambres froides. *La Marée des deux mondes*, représentée par Albert. B. 134888, du 28 janvier.

Conservation des denrées alimentaires par le froid. Appareils Ribourt, représenté par Sautter. B. 135134, du 18 février. Addition du 7 mai.

Conservation de la viande et des matières organiques (Nouveau mode de). Société anonyme *le Froid*, représentée par Tellier, à Paris, avenue de Versailles, 99. B. 135934, du 6 avril.

Conservation des viandes fraîches. Procédé. Malvernat, représenté par Dumas. B. 135204, du 21 février.

Conservation du lait. Perfectionnements. Klebs, représenté par Brandon. B. 135343, du 2 mars.

Conservation des vivres et production d'atmosphères artificielles par l'emploi de vases et vaisseaux creux. Practorius, représenté par Girard. B. 136002, du 10 mars.

Conservation de la viande fraîche pendant un temps assez long. Procédé. Wickersheimer, représenté par Meslin-Boffard. B. 136049, du 10 avril.

Conservation chimique des fleurs, plantes et feuillages naturels. Procédé méthodique. Errani et Breteau, Paris, rue du Battoir-Saint-Marcel, 1. B. 136056, du 10 avril.

Conservation des denrées alimentaires en boîtes, flacons et autres récipients. De Hillerin-Tertrais, représentés par Thirion. B. 136561, du 8 mai.

Conservation de tous produits liquides et solides, végétaux et animaux. Bonnafé, représenté par Desnos. B. 136066, du 11 mai.

Conservation des pâtés dits : *de Strasbourg ou de pâtés de foies gras en croûtes.* Wursthorn, représenté par Desnos. B. 136691, du 15 mai. Addition du 23 octobre.

Conservation des substances alimentaires. Perfectionnements. Carré, Paris, rue de la Vieille-Estrapade, 19. B. 136836, du 24 mai. Addition du 11 septembre.

Conservation des matières organiques pour produits alimentaires. Moride et Darrasse, représentés par Dumas. B. 137144, du 8 juin.

Conservation des crèmes comestibles et des fruits en nature. Bourdon, Paris, rue Saint-Honoré, 167. B. 137455, du 11 juin.

Conservation des substances alimentaires. Nouveau procédé. Derut, représenté par Bachelu. B. 137748, du 12 juillet.

Conservation des fruits et légumes. Procédé par enveloppes isolantes procurant l'occlusion complète. Primat, représenté par Girard, Paris, rue du Faubourg-Saint-Martin, 145. B. 139209, du 18 octobre.

Conservation de la viande de porc. Chaumont, représentés par Desnos. B. 140217, du 18 décembre.

Convertisseurs Bessemer. Perfectionnements. Rocour et Comp., représentés par Sautter. B. 134476, du 8 janvier. Additions du 8 janvier, du 25 février et du 6 septembre.

Convertisseurs Bessemer. Perfectionnements. Holley, représenté par Mennons jeune. B. 137325, du 17 juin.

Copal. Fabrication d'un extrait de copal distillé. Duroux, représenté par Brandon. B. 134573, du 15 janvier.

Cordial amer au quinquina. Louis Bailly fils aîné et Comp., représentés par le sieur Remy Launay, petite rue des Binelles, 1, Sèvres (Seine-et-Oise). B. 138489, du 31 août.

Cornues à gaz en terre réfractaire pour la distillation de la houille. Perfectionnements. Jousseaume frères (Société), rue Nationale, 50, Ivry-sur-Seine (Seine). B. 135137, du 12 février.

Corps gras. Procédé de dégraissage de substances grasses par l'action de carbo-sulfure, benzine ou des liquides semblables volatilisés à basse pression. Harse, représenté par Brandon. B. 139306, du 23 octobre.

Corps gras et parfums. Emploi d'un nouveau dissolvant pour eux, l'oxyde de méthyle (éther méthylique). Massignon (les sieurs), représentés par Desnos. B. 135177, du 20 février.

Corps gras. Leur extraction des eaux savonneuses provenant des peignages mécaniques et fabrication des lessives de potasse provenant de la laine ou suint. Prevost, faubourg du Cours, 116, Amiens (Somme). B. 138464, du 31 août.

Couleurs à base de céruse. Méthode de fabrication. Lewis, représenté par Dumas. B. 135160, du 19 février.

Couleur bleue grand teint. Guignant, représenté par Sinoquet, rue Lemira, 24, Rouen (Seine-Inférieure). B. 136012, du 13 avril.

Couleur de peintre, spécifique dit : *couleur de peintre universelle*, pouvant servir comme couleur à la colle, à l'huile et à la laque. Streuli et Comp. (Société), représentée par Bonneville. B. 137055, du 4 juin.

Couleurs azotées (Procédé de production directe des) sur les fibres textiles, principalement le coton, et utilisation des produits résidus. Holliday (les sieurs), représentés par Desnos. B. 138354, du 20 août.

Couleur métallique. Sa composition et son application aux étoffes de toutes sortes. Errani et Breteau, rue Louis-le-Grand, 28, Paris. B. 139108, du 12 octobre.

Courants électriques. Perfectionnements dans les appareils pour les produire et utiliser, et dans les lampes employées en combinaison avec ces appareils ou autres analogues. Werdermann, représenté par Armengaud jeune. B. 137720, du 9 juillet.

Courants continus. Procédé pour obtenir plusieurs lumières dans un même circuit électrique au moyen de courants continus. Gramme, représenté par Barrault. B. 139178, du 15 octobre.

Courants induits (Système d'extinction de) qui se développent dans les lignes télégraphiques. Maiche, représenté par Dumas. B. 139234, du 19 octobre.

Courant électrique (Perfectionnements dans les systèmes pour mesurer la quantité de) passant dans un circuit ainsi que dans les appareils employés à cet effet et appelés *verbemètres*. Edison, représenté par Brandon. B. 139688, du 17 novembre.

Courants. Appareils propres à leur production. Lord Elphinstone et Vincent, représentés par Dumas. B. anglais nº 139982, du 4 décembre.

Crayons à écrire, dessiner, etc. Nouveau mode de fabrication. Bouilhon et Guasco, Paris, rue des Quatre-Vents, 13. B. 135211, du 23 février.

Crayons de couleurs métalliques pour porcelaine, faïence et verre. Procédé de fabrication. Drenckhahn et Meixner, représentés par Casalonga. B. 137126, du 31 mai.

Cuirs. Nouveau procédé pour faire la chair des cuirs en général. Guilleux, représenté par Hébré, Paris, rue de Lancry, 10. B. 134943, du 7 février.

Cuir. Emploi du cuir dégraissé en remplacement du cuir sec. Radisson, représenté par Brocard. B. 135240, du 21 février.

Cuir japonais. Nouveau produit ainsi nommé et moyens de l'obtenir industriellement. Desaga, Giran el Danchell, représentés par Tavernier. B. 135278, du 14 février.

Cuirs secs. Système de reverdissage. Mathé jeune, Bazas (Gironde). B. 137024, du 7 juin.

Cuirs. Liquide servant à leur imperméabilité tout en leur conservant leur souplesse. Martin, Chateaubriant (Loire-Inférieure). B. 137213, du 12 juin.

Cuirs dits : *de Venise*. Perfectionnements dans leur fabrication. Charton, représenté par Leblanc et Pagès. B. 137286, du 16 juin.

Cuirs en relief. Le même. B. 137287, du 16 juin.

Cuir factice dit : *cuir du génie*. Pardailhé-Galabrun frères et Nougaret, représentés par Hébré. B. 139022, du 6 octobre.

Cuir. Nouveau produit pouvant le remplacer. Lippold, représenté par Bauer et Comp. B. 139539, du 9 novembre.

Cuir artificiel. Perfectionnements dans la fabrication. Fischer et Société Cohn et Wollheim, représentés par Armengaud jeune. B. 140402, du 29 décembre.

Cuivre. Procédé nouveau de traitement du cuivre et de ses alliages, supprimant le recuit et le dérochage. Fleury, représenté par Barrault. B. 135356, du 3 mars.

Cuivre. Extraction du cuivre des pyrites à l'état métallique ou sous la forme de sulfate. Compagnie anonyme des mines de Saint-Jean du Gard, représentée par Brocard. B. 136482, du 1er mai.

Cyanures. Perfectionnements apportés à la fabrication des cyanures des métaux alcalins et alcalino-terreux au moyen du gaz azote de l'air dans des appareils clos. Alder, représenté par Armengaud aîné. B. 135591, du 15 mars.

D

Décoration (Procédé de) des surfaces métalliques des objets en métal et particulièrement de l'orfèvrerie de cuivre et d'argent. Christofle et Comp. (Société), Paris, rue de Bondy, 56. B. 138946, du 2 octobre.

Décortication à vert de la ramie au moyen d'un produit chimique. Raynaud, Saint-Denis (île de la Réunion). B. 138463, du 7 juillet.

Dégraissage des draps (Nouveau mode de). Dudouis et Barette, représentés par Sinoquet aîné, rue Lemire, 24, à Rouen (Seine-Inférieure). B. 135891, du 6 avril.

Dépêches électriques. Système de transmission. Maiche, Paris, rue Louis-le-Grand, 3. B. 138715, du 15 septembre. Additions du 7 octobre et du 27 décembre.

Déphosphoration des fontes (Procédé de). Lanquetin, Paris, rue Monge, 9. B. 135641, du 18 mars.

Déphosphoration des fontes par le procédé Bessemer. Perfectionnements apportés à la méthode. Pirath (les sieurs), représentés par Casalonga. B. 135723, du 23 mars.

Déphosphoration des minerais de fer oxydulés et oligistes, du type des minerais du Silurien d'Anjou et de Bretagne, par grillage, lavage ou débourbage et agglomération. Garnier (Jules), représenté par la dame Garnier, Paris, place Laborde, 6. B. 137657, du 10 juin.

Déphosphoration. Emploi de la cornue Bessemer. Prache, rue des Iles, 8, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 140127, du 16 décembre.

Dépolissage (Système de) de verres, vitres, glaces, marbres et métaux. Prevot, place de la Carrière, 17, à Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 139158, du 19 octobre.

Désincrustation des chaudières à vapeur. Deninger, représenté par Bauer. B. 138062, du 2 août.

Désincrustation. Nouvelle composition pour le nettoyage des machines à vapeur. Alfieri, représenté par Bonneville. B. 138713, du 15 septembre.

Désincrustation des chaudières à vapeur. Lallemand, Paris, rue Montholon, 10. B. 140064, du 27 novembre.

Désinfectant absorbant (composé). Schlosser, Paris, rue du Faubourg-Saint-Martin, 116. B. 139190, du 16 octobre. Addition du 9 décembre.

Désinfectant antiépidémique. Manin jeune et Comp. Cours Lafayette, 186. Lyon (Rhône). B. 140139, du 8 décembre.

Désinfecteur (Système de) dit : *Brûleur désinfecteur* Gipouleux, Paris, rue Vieille-du-Temple, 114. B. 139210, du 18 octobre.

Désinfection instantanée et permanente des fosses d'aisance à domicile. Kavorzac et Vincent (Société). Chaumont (Haute-Marne). B. 138345, du 23 août.

Destructeur des cors, oignons et œils de perdrix. Belac, Paris, passage des Panoramas, 21 et 23. B. 136974, du 31 mai.

Destruction de la pyrale et de l'oïdium par un ingrédient dit : *acide radical*. Lavais, rue de l'Hôpital, 21, à Perpignan (Pyrénées-Orientales). B. 138618, du 2 septembre.

Désulfuration de la fonte (Procédé de). Rollet, représenté par Bouret, Rempart-du-Château. Dijon (Côte-d'Or). B. 135755, du 27 mars.

Dextrine de malt et des substances analogues. Méthode de traitement. Bruce, Stenhouse, Magcowan et Nadow, représentés par Dumas. B. 135028, du 12 février.

Dextrine. Procédé de fabrication et de celle du sucre du ligneux ou glucose et de leurs dérivés, avec les fumiers végétaux d'animaux ou autres de toute provenance. Pochez fils, Saint-Amand-les-Eaux (Nord). B. 138079, du 6 août.

Diffusion par le vide, applicable à la fabrication du sucre de betteraves. Semé, à Roye (Somme). B. 139449, du 4 novembre.

Dolomie. Procédé de traitement en vue de la fabrication de produits réfractaires riches en magnésie. Braconnier, représenté par Dumas. B. 139630, du 13 novembre.

Dorure brillante sans brunissage. Procédé Ward, représenté par Barrault. B. 135598, du 15 mars.

Dorure. Procédé Fouque, représenté par Dumas. B. 138140, du 7 août.

E

Eau dentifrice au suc d'herbes. Soulié, représenté par Dajon. Paris, rue Vilin, 45. B. 134420, du 3 janvier.

Eau propre à raviver les peintures, dorures et vernis. Delattre, représenté par Barrault. B. 135518, du 12 janvier.

Eaux d'égouts ou eaux vannes. Absorption et suppression totale des gaz et des vapeurs infects, issus du traitement par l'acide sulfurique des eaux vannes de vidanges. *Compagnie parisienne de vidange et engrais*, représentée par Daudois. Paris, boulevard Poissonnière, 20. B. 136177, du 17 août.

Eaux d'égoûts ou eaux vannes. Mode de traitement pour leur clarification et la concentration des boues provenant de cette clarification. Hordelay, représenté par Desnos. B. 136623, du 12 mai.

Eau de Seltz ferrugineuse. Sa fabrication. Rastier, cours Balguerie, 99, à Bordeaux (Gironde). B. 138012, du 2 août.

Ebullioscope (Système d') pour constater le point d'ébullition de tous les liquides et surtout la richesse alcoolique de ces liquides. Malligand et Wiesnegg, représentés par Desnos B. 138597, du 6 septembre et second brevet 138642, du 9 septembre.

Eclairage électrique (Système d'). Perfectionnements apportés ainsi que dans les moyens et appareils qui y sont employés. Harrison, représenté par Meslin-Boffard. B. 135771, du 25 mars.

Eclairage (Système d') et de signaux électriques au moyen des tubes de Gessler. Choné, représenté par Armengaud jeune. B. 136647, du 13 mai.

Eclairage électrique. Perfectionnements Gordon, représenté par Sautter. B. anglais, n. 137350, du 19 juin. Addition du 15 septembre.

Eclairage électrique assurant l'indépendance des brûleurs. Avenarius, représenté par Dumas. B. 137799, du 15 juillet. Addition du 8 décembre.

Eclairage électrique. Perfectionnements. Carré (les sieurs), 19, rue de la Vieille-Estrapade, à Paris. B. 137835, du 19 juillet.

Eclairage au gaz comprimé. Perfectionnements. Bower, représenté par Dumas. B. 138091, du 3 août.

Eclairage électrique. Perfectionnements. Carré (les sieurs). Paris, rue de la Vieille-Estrapade, 19. B. 138235, du 13 août.

Eclairage électrique domestique (système d') de Changy, représenté par Desnos. B. 140070, du 9 décembre.

Eclaire-montre par application de la poudre lumineuse connue sous le nom de sulfure de calcium. Matthey, Paris, rue Saint-Martin, 78. B. 139831, du 24 novembre.

Ecrémage système d') du lait. Arnoult, représenté par Desnos. B. 135536, du 12 mars.

Ecume. Procédé particulier pour la noircir ainsi que la fausse écume pour laquelle on emploie des déchets d'écume véritable, etc. Simon frères, représentés par Brandon. B. 138363, du 21 août.

Electricité. Système de distribution pour commutateur aux chandeliers des brûleurs et bougies électriques. Société générale d'électricité (procédés Jablochkoff), représentée par Armengaud jeune. B. 134749, du 26 janvier. Additions du 24 mars et 24 novembre.

Electricité. Perfectionnements apportés aux moyens de transports électriques. Siemens et Halske, représentés par Armengaud aîné. B. 134765, du 27 janvier.

Electricité. Procédé d'établissement des contacts électriques entre les différents fils d'un câble au moyen d'un revêtement produisant dépôt et soudure métallique, sous l'influence de la chaleur. Charpentier, représenté par Desnos. B. 136094, du 13 avril.

Electricité. Perfectionnements dans l'utilisation de l'électricité et qui consistent en un système de moyens perfectionnés pour engendrer et mesurer l'électricité et pour la traduire en lumière, chaleur ou force motrice. Edison, représenté par Brandon. B. 136399, du 28 avril.

Electricité. Nouveau procédé de distribution applicable à la production de la lumière électrique et à d'autres usages. Gravier, représenté par Armengaud jeune. B. 137033, du 3 juin. Addition du 9 novembre.

Electricité. Mode de production. Maiche, Paris, rue Baudin, 36. B. 138089, du 3 août.

Electricité atmosphérique. Procédé et appareil permettant de la recueillir. Son emploi dans les arts, l'industrie, l'agriculture et la météorologie. Laureau, représenté par Armengaud jeune. B. 138543, du 2 septembre.

Electricité. Perfectionnements aux appareils producteurs d'électricité. Carré, Paris, rue de la Vieille-Estrapade, 19. B. 139043, du 8 octobre.

Electricité. Distributeur général. Hospitalier, représenté par Armengaud jeune. B. 139650, du 15 novembre.

Electricité. Système de robinets électriques et de fonctionnement de travaux électriques variables en général, et des moteurs électriques en particulier, à intensité rendue automatiquement constante. Cabanellas, représenté par Armengaud jeune. B. 140236, du 20 décembre.

Electricité. Système de contact électrique et ses applications. Leclanché, représenté par Desnos. B. 140360, du 27 décembre.

Electricité. Système économique de production et de distribution. Romiguière, représenté par Desnos. B. 140240, du 20 décembre.

Electricité. Perfectionnements aux moyens de la produire. Carré (Ferdinand), représenté par Carré (Edmond), 19, rue de la Vieille-Estrapade. B. 135569, du 13 mars. Addition du 14 septembre.

Electro-aimant déclancheur différentiel. Gravier, représenté par Armengaud aîné. B. 138111, du 5 août.

Electro-aimants permanents spiraux et héliçoïdaux (Système d'). Carpentier, représenté par Armengaud jeune. B. 139181, du 15 octobre.

Electrodes (Nouveau mode de fabrication des) propres à l'obtention de la lumière électrique. Thenard, Paris, rue de Lille, 36. B. 134962, du 9 février.

Electrolyse. Nouveau procédé pour décomposer d'une manière continue des liquides au moyen de l'électrolyse. Wollheim, représenté par Desnos. B. 136644, du 13 mai. Addition du 16 juin.

Electrophone (Genre d'). Maiche, représenté par Thirion. B. 135724, du 23 mars. Addition du 2 août.

Encollage (Nouveau système d'). Buissart (veuve), Godard et Teroute (Société), rue de Vesle, 165, Reims (Marne). B. 138515, du 2 septembre.

Encre (Nouvelle). Moyen de la préparer et de la conserver en poudre. Lacroix et Beller, représentés par Barrault. B. 136203, du 19 avril.

Encre. Nouvelle espèce d'encre destinée à faire sortir en relief des gravures sur pierre lithographique. Teilliot, représentée par Casalonga. B. 138069, du 2 août.

Encre solide remplaçant rouleaux et tampons pour tous genres d'impression. Gallice, représenté par Lepinette

et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon (Rhône) B. 138204, du 9 août.

Encre à écrire, à dessiner appelée *encre protéique*. Magne, 6, rue Meissonnier, aux Lilas (Seine). B. 138392, du 24 août.

Enduit nouveau rendant les toiles et les sacs imperméables, imputrescibles et inattaquables par les acides. Saint frères (Société), Paris, rue du Pont-Neuf, 4. B. 135151, du 19 février.

Enduit ardoisin sur bois, carton et autres matières. Reinhold et Drake, représentés par Gudmann. B. 136845, du 24 mai.

Enduit destiné à la fabrication des toiles imperméables. Arnaud, cours des Fossés, 46, Bordeaux (Gironde). B. 138983, du 4 octobre.

Engrais pour détruire le phylloxera. Trouilloud, Paris, boulevard Ornano, 7. B. 134498, du 1er décembre.

Engrais. Produit chimique insecticide. Zurlinden, Paris, rue des Filles-du-Calvaire, 11 et 13. B. 135169, du 3 novembre.

Engrais nouveau apppelé *marc de colle*. Vaille. Lodève (Hérault). B. 135243, du 25 février.

Engrais destructeur du phylloxera et de l'oïdium. Monterichard, représenté par Bardin. B. 135955, du 7 avril.

Engrais dit : *engrais insecticide universel*, destiné à détruire tous les insectes nuisibles à l'agriculture et spécialement le phylloxera. Serpin et Koch, Paris, avenue Mac-Mahon, 1. B. 135966, du 7 avril.

Engrais antiphylloxerique. D'Ille, rue Ville-Verte, 30, Aix (Bouches-du-Rhône). B. 135727, du 22 mars.

Engrais. Fabrication simultanée d'un engrais riche en azote et en alcalis et d'un charbon désinfectant et assimilable. Trouilloud et Knab, Paris, rue de Laval, 12. B. 136393, du 28 avril.

Engrais. Emploi des bases et notamment de la chaux pour désinfecter et préparer, pour engrais, le sang et toutes les matières albuminoïdes, en les transformant en une matière gélatineuse, sans odeur, facile à étendre sur un séchoir, etc. Carvés, place Mi-Carême, 4, Saint-Etienne (Loire). B. 136734, du 22 mai.

Engrais à base de goudron. Procédé de fabrication. Koch et Serpin, représentés par Armengaud jeune. B. 137773, du 12 juillet.

Engrais. Perfectionnement dans la fabrication. Duke, représenté par Thirion. B. 138161, du 9 août.

Engrais phylloxerique nouveau. Fonvielle, Lodève (Hérault). B. 138215, du 12 août.

Engrais franco-irlandais ou poudre d'os tourteaurisé. Rédarès et Brun, boulevard de la Madeleine, 100, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 138265, du 13 août.

Engrais. Mode de traitement des matières organiques employées dans leur fabrication. Boyer, boulevard Serrurier, 143, à la Petite-Villette (Seine). B. 138678, du 15 mars.

Engrais insecticide, préservatif et curatif du phylloxera. Alengrin, représenté par le sieur Delpey, rue des Templiers, 25, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139910, du 30 novembre.

Entonnoir merveilleux à couvercle pour lampes à pétrole et à essence. Voisin, Grande-Rue, 7, Drancy (Seine). B. 134859, du 2 février.

Epilation des cuirs et des peaux. Blanchin, route de Fontainebleau, 48, Gentilly (Seine). B. 138039, du 31 juillet.

Epuration, nettoyage et raffinage de la paraffine, des cires, matières grasses, résines et gommes. Perfectionnements dans les procédés et dans les appareils employés à cet usage. Bertram, représenté par Bardin. B. 134666, du 21 janvier.

Epuration et décoloration (Perfectionnements apportés dans les procédés d') des matières grasses et des huiles d'origine minérale ainsi que de leurs dérivés. Cogniet, Paris, rue de Dunkerque, 24. B. 134900, du 4 février.

Epuration (Système d') des lessives alcalines et de production de l'ammoniaque. Carey, Gaskell et Hurter, représentés par Dumas. B. 137917, du 24 juillet.

Epuration du gaz. Procédé d'utilisation et de revivification des matières servant à cette épuration. Arnoul, élisant domicile à Paris, rue Vivienne, 12. B. 138138, du 7 août.

Epuration pour l'huile et autres liquides. Tochou, Ollioules (Var). B. 139289.

Epuration de l'eau destinée à l'alimentation des générateurs à vapeur. Bay, représenté par Bletry frères. B. 137456, du 19 juin. Addition du 24 juin.

Epaillage chimique de la laine. Perfectionnements. Raulin (Jules), Charleville (Ardennes). B. 138488, du 30 août.

Epaillage des draps et tissus de laine en gros sortant des métiers à tisser. Procédé et appareil. Martin fils, représenté par Dumas. B. 138594, du 6 septembre.

Etoffe nouvelle dite : *soyeuse*. Mermet, représenté par Bachelu. B. 136899, du 27 mai.

Evaporation (Système d') dans le vide pour la concentration des lessives de soude. Buffet, représenté par Armengaud jeune. B. 140123, du 13 décembre.

Extincteur automatique. Blon et Kratzenstrein, représentés par Bletry frères. B. 135026, du 12 février.

Extincteur avertisseur automoteur et automatique des incendies constituant un système général de protection contre le feu. Mathieu (Désiré), représenté par Desnos. B. 136277, du 22 avril.

Extinction des mousses provenant de l'extraction du jus de betteraves. De Loynes, représenté par Albert, Paris, rue Blanche, 56. B. 140159, du 15 décembre.

Extrait de poissons et de coquillages. Procédé servant à cette fabrication. Jouanique, rue des Fleurs, 6, Roucas-Blanc, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 135655, du 18 mars.

F

Farines. Moyen d'empêcher leur échauffement dans le travail de la mouture. Bousson, représenté par Réotor, place des Squares, 6, à Lyon (Rhône). B. 35488, du 11 mars.

Farines. Instrument perfectionné servant à leur vérification. Chevreux, représenté par Armengaud jeune. B. 136061, du 10 avril.

Fer et acier. Perfectionnements dans le travail. Joseph, représenté par Le Blanc et Pagès. B. anglais 134707, du 23 janvier.

Fer et acier fondus. Nouveau procédé de fabrication par le traitement des fontes ordinaires dans la cornue Bessemer. Braconnier, rue de la Monnaie, à 5, Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 135662., du 22 mars.

Fer et acier. Perfectionnements apportés dans leur fabrication et dans les appareils destinés à cette fabrication. Siemens, représenté par Armengaud aîné. B. 137299, du 16 juin.

Fer et acier. Perfectionnements apportés dans le procédé et les appareils employés pour la fabrication du fer et de l'acier, ainsi que pour la production des

phosphates. Bull, représenté par Brandon. B. anglais n. 137348, du 19 juin.

Fer et acier. Nouveau produit réunissant leurs qualités et pouvant les remplacer. Haldeman, représenté par Brandon. B. 139541, du 9 novembre.

Feuillages artificiels. Fabrication de tissus et papiers dits *chlorophylle*. Legrand et Dabert, représentés par Armengaud jeune. B. 139484, du 4 novembre.

Feuilles d'étain, de zinc, de plomb et des alliages de ces métaux. Procédé pour leur fabrication. Schnitzlein, représenté par Gudmann. B. 138018, du 30 juillet.

Feutre. Perfectionnements dans sa fabrication. Mathieu, à Paris, boulevard Voltaire, 71. B. 134512, du 12 janvier.

Feutres. Perfectionnements dans leur fabrication. Sommer, représenté par Armengaud aîné. B. 136121, du 14 avril. Addition du 5 mai.

Fibres végétales. Méthode de préparation et de décoloration du jute, du china-grass et autres fibres végétales. Sachs, représenté par Dumas. B. 137408, du 23 juin.

Fibres. Procédé de fabrication de fibres luisantes imitant les soies de porc et le crin. Metzger et fils, représentés par Armengaud aîné. B. 137446, du 25 juin.

Fibres textiles. Procédé de graissage. Cockshott et Portway, représentés par Desnos. B. 137413, du 23 juin.

Fils conducteurs de l'électricité. Perfectionnements. Menier, représenté par Armengaud aîné. B. 135147, du 18 février.

Fils conducteurs télégraphiques. Perfectionnements apportés, ainsi qu'à la méthode ou au procédé de leur fabrication. Eaton, représenté par Brandon. B. anglais n. 136470, du 1[er] mai.

Filtre perfectionné dit *filtre-polype*. Bœckner, représenté par Bletry frères. B. anglais n. 135310, du 28 février.

Filtre-presse (Système de) et filtre à réservoir, à filtration multiple. Francis Cavallier et Comp., représentés par Desnos. B. 135521, du 11 mars. Addition du 7 mai.

Filtre hygiénique de table. Agnus, Paris, quai Saint-Michel, 13. B. 136767, du 18 mai.

Filtres. Perfectionnements. Scannel, représenté par Armengaud jeune. B. 139343, du 26 octobre.

Filtre à huile. Nouveau système économique à tiroir facilitant le nettoyage. Taillan, représenté par Albert. B. 136353, du 24 avril.

Fixage des étoffes de laine pure ou mixte. Procédé Allion, représenté par Armengaud jeune. B. 135148, du 18 février.

Flacon compte-gouttes. Chaillet, représenté par Meresse. B. 130634, du 9 septembre.

Flammes de Bengale (Nouveau système de) sans odeur ni fumée. Lacaze fils, rue Sullivan, 18, Bordeaux (Gironde). B. 134957, du 12 février.

Flanelles de santé et autres tissus de laine. Perfectionnements dans la fabrication en vue de les rendre incontractiles. Drancourt, représenté par Armengaud jeune. B. 139322, du 25 octobre. Addition du 17 novembre.

Fleurs, feuilles, herbes et arbustes de toutes sortes. Nouveau mode de préparation pour leur conserver les couleurs les plus vives, comme les tons les plus tendres, et qui maintient l'éclat et la fraîcheur primitives. Peyras, représenté par Rombi. B. 138456, du 28 août.

Fonte sans soufflure. Procédé permettant de l'obtenir. Sebold et Neff, représentés par Falcot-Mairet et Comp., chemin Saint-Rambert, Lyon (Rhône). B. 137003, du 5 juin.

Fonte. Nouveau procédé de décarburation. Kœrting, représenté par Desnos. B. 137168, du 9 juin.

Fontes phosphoreuses. Leur épuration. Aubertin, représenté par Desnos. B. 138145, du 7 août.

Force motrice. Perfectionnements apportés à sa génération et à sa production au moyen des appareils de combustion des hydrocarbures, carburateurs ou autres, distillant automatiquement les liquides combustibles. De Coster, Paris, rue du Four-Saint-Germain, 52. B. 139828, du 24 novembre.

Fours à puddler, à rechauffer et autres. Perfectionnements. Stublebine, représenté par Armengaud aîné. B. 135145, du 18 février.

Fours à puddler et autres fours métallurgiques pour la fabrication du fer et de l'acier. Perfectionnements. New, représenté par Barrault. B. 135344, du 2 mars.

Fours. Perfectionnements dans la construction des fours métallurgiques de tous systèmes, des fours de verrerie et des fours industriels en général. Pernot, représenté par Armengaud aîné. B. 135518, du 11 mars.

Four de verrerie à fusion continue. Marchard, à Alais (Gard). B. 136574, du 12 mai.

Four à gaz pour verreries et autres industries. Nouveau système. Bracker's d'Hugo, représenté par Faugé. B. 137715, du 9 juillet.

Fours de verrerie à bassins (Système de) chauffés au gaz. Videau, représenté par Dumas. B. 138539, du 2 septembre.

Four à revivifier le noir animal. Wallet, à Fresnes (Nord). B. 139445, du 3 novembre.

Four à évaporer et incinérer les eaux de suint, vinasses et lessives quelconques. Farinaux et Laîné, représentés par le sieur Gauthier, Paris, boulevard Poissonnière, 26. B. 139529, du 8 novembre.

Four à distiller les matières grasses. Pintsch, représenté par Desnos. B. 140259, du 11 décembre.

Fourneau (Système de) pour la cuisson, chez soi, des peintures vitrifiables. Prévot, Grande-Rue, Bergerac (Drôme). B. 140374, du 30 décembre.

Froid. Perfectionnements dans sa production artificielle par les liquides volatils. Tessié du Motay et Rossi, représentés par Armengaud jeune. B. 136099, du 13 avril.

Froid. Système de production et de distribution du froid dans les habitations. Lucq dit Glucq, représenté par Armengaud jeune. B. 135819, du 27 mars.

Froid. Nouveau produit ou composé protégeant le corps humain contre le froid. Maison père, représenté par Mathieu. B. 137009, du 2 juin.

Froid. Mode de produire la glace ou le froid à l'aide de l'air comprimé. Société anonyme *Le Froid*, représentée par Tellier, Paris, rue Hérold, 20. B. 137862, du 20 juillet. Addition du 26 juillet et 20 octobre.

Froid à domicile. Moyens de distribution. Mougey, chez le sieur Billon, Paris, boulevard Montparnasae, 158. B. 138818, du 22 septembre. Addition du 25 octobre.

Froid. Méthode et appareil perfectionnés pour refroidir les corps. Knott, représenté par Dufréné. B. 139216, du 18 octobre.

Fumigations sèches et humides. Appareil. Morand, Grenoble (Isère). B. 139889 du 1[er] décembre.

G

Galène. Procédé pour revêtir de galène les surfaces métalliques et autres. Reynolds, représenté par Desnos. B. 136403, du 28 avril.

Galvanisation du fer (Procédé de) au moyen de l'étain, du zinc ou d'autres métaux ou alliages. Jones, Shepard et Seaman, représentés par Desnos. B. 136275, du 22 avril.

Gants. Fabrication de gants ornementés par la teinture sur les peaux, de dessins en toutes couleurs imitant les dentelles, les armoiries, etc. Lépine fils, représenté par Le Roy, Paris, rue Washington, 17. B. 137281, du 16 juin.

Gaz ligneux, oxycarboné, et son application au chauffage domestique et industriel ainsi qu'à l'éclairage; objet pour lequel l'auteur a déjà pris un brevet le 30 octobre 1877. De Soulages, Paris, rue Croix-des-Petits-Champs, 4. B. 134736, du 26 janvier.

Gaz. Perfectionnements dans la fabrication du gaz pour le chauffage et l'éclairage et dans les moyens et appareils qui s'y rapportent. Attrill et Farmer, représentés par Barrault. B. 134974, du 10 février.

Gaz d'éclairage et de chauffage. Nouveaux principes pour sa fabrication. Foucault, rue de la Garenne, 29, Sèvres (Seine-et-Oise). B. 135390, du 8 mars.

Gaz. Perfectionnements dans sa fabrication. Reeves, représenté par Desnos. B. anglais, n. 135456, du 8 mars.

Gaz. Appareil pour laver physiquement et chimiquement le gaz d'éclairage et en général tous les gaz provenant de la calcination des matières minérales, végétales et animales et aussi des gaz insalubres de différentes industries. Chevalet, Paris, boulevard de Strasbourg, 72. B. 136016, du 9 avril.

Gaz de charbon. Perfectionnements dans la purification des gaz de charbon et dans les appareils employés à cet effet. Walker (Les sieurs), représentés par Barrault. B. 135597, du 15 mars.

Gaz riche. Appareil pour la production au moyen de la décomposition des huiles de schiste et de toute autre matière huileuse, par la chaleur. Mertz, représenté par Armengaud aîné. B. 135808, du 27 mars.

Gaz. Appareil destiné à la fabrication du gaz d'éclairage produit par l'essence minérale et destiné également à la destruction de la pyrale. Montcla, rue Dugommier, 46, Perpignan (Pyrénées orientales). B. 136614, du 28 avril.

Gaz. Perfectionnement aux appareils de production du gaz carburé à froid pour l'éclairage et le chauffage. Gourd, représenté par Brocard. B. 136629, du 11 mai.

Gaz d'éclairage. Perfectionnement dans la fabrication et les appareils employés. Sugg, représenté par Armengaud jeune. B. 137206, du 11 juin.

Gaz provenant des matières de vidanges et en décomposition. Nouveau procédé pour les désinfecter. Girard et Pabst, Paris, boulevard Saint-Germain, 13. B. 136661, du 14 mai.

Gaz. Production d'un gaz d'air carburé dit aéro-minéral. Genty, rue Sotteville, 9, Rouen (Seine-Inférieure). B. 157047, du 7 juin.

Gaz. Perfectionnements dans la fabrication, la carburation et la purification du gaz et dans les appareils qui s'y rapportent. Snelgrove, représenté par Armengaud jeune. B. 137504, du 28 juin.

Gaz. Procédé de production avec tous les combustibles connus solides ou liquides, tels que houille, bois, lignite, tourbe, huiles minérales, etc. Pernot, représenté par Armengaud aîné. B. 137567, du 2 juillet.

Gaz. Perfectionnements dans sa fabrication. Smith, représenté par Desnos. B. 137981, du 27 juillet.

Gaz de houille destiné à l'éclairage. Perfectionnement dans sa fabrication. Kromschroder, représenté par Schmidt. B. 138121, du 6 août.

Gaz d'éclairage. Perfectionnement dans sa fabrication. Chamberlain, représenté par Mennons jeune. B. 138384, du 23 août. Addition du 22 décembre.

Gaz d'éclairage. Nouveau procédé à l'aide duquel il s'obtient par la combinaison de l'air atmosphérique avec l'huile ou les essences minérales. Lebourdais, place Notre-Dame-des-Anges, Bois-Guillaume (Seine-Inférieure). B. 138567, du 6 septembre.

Gaz de houille. Perfectionnements dans les appareils pour sa purification. Walker, représenté par Barrault. B. 139473, du 4 novembre.

Gaz. Perfectionnements dans les appareils pour sa fabrication. Dietrich, représenté par Desnos. B. 139722, du 19 novembre.

Gaz. Perfectionnements dans le chauffage et dans le refroidissement des gaz. Grawitz, représenté par Desnos. B. 140237, du 20 décembre.

Gaz d'éclairage. Perfectionnements à sa fabrication. Hegener, représenté par Dumas. B. 140438, du 31 décembre.

Gaz oxyhydrique. Procédés nouveaux et perfectionnés de fabrication. Helouis, représenté par Desnos. B. 138903, du 28 septembre.

Gaz hydrogène et oxygène. Nouveau système, appareils et moyens de production et utilisation de ces deux gaz. Desruelles et Loiseau, représentés par Barrault. B. 137182, du 10 juin.

Gazogène à vent forcé et à liquéfaction de cendres. Minary, rue Baltant, 37. Besançon (Doubs). B. 136801, du 22 mai.

Générateur dynamo-électrique et électro-dynamique Maquaire, Paris, rue Saint-Didier, 8. B. 134460, du 7 janvier.

Générateur inexplosible. Uhler, rue Basse-de-Longchamps, 2 Neuilly (Seine). B. 137440, du 25 juin.

Générateur de vinaigre à plongeur et à courant d'air fermé. Michaelis, chez le sieur Bertrand, rue des Quatre-Églises, Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 137817 du 19 juillet. Addition du 29 novembre.

Générateur perfectionné pour machines à hydrocarbure. Blumenberg, représenté par Armengaud jeune. B. 139733, du 19 novembre.

Glace. Perfectionnement dans sa fabrication et dans les machines employées à cet effet. Mackay, représenté par Brandon. B. 139167, du 15 octobre.

Glaces argentées ou étamées. Procédé de conservation indéfinie. Kuhliger aîné, représenté par Godart, Paris, rue Puebla, 28. B. 138626, du 8 septembre.

Goëmons et varechs. Leur transformation pour les rendre propres à être employés comme matières fertilisantes, ainsi qu'à d'autres usages. Gorges, représenté par Desnos. B. 136005, du 3 avril.

Goëmons. Nouveau mode de traitement, à l'effet d'en extraire les principes utiles. Jouveau-Dubreuil, représenté par Armengaud aîné. B. 138939, du 1er octobre.

Goudron de houille. Perfectionnements dans la distillation. Wischin, représenté par Armengaud aîné. B. anglais 139627, du 13 novembre.

Graines et autres substances oléagineuses de provenance exotique et produit industriel résultant de ce traitement Quennesson, représenté par Desnos. B. 138241, du 13 août.

Graines oléagineuses. Mode de traitement et utilisation de certains déchets comme matières tannantes. Quennesson, représenté par Desnos. B. 139308, du 23 octobre. Addition du 13 décembre.

Grains de maïs et autres céréales. Nouveau traitement en vue d'en séparer les germes huileux et l'amidon, à l'usage des distilleries et amidonneries. Camus, Paris, rue Albouy, 9. B. 135212, du 23 février. Addition du 29 juillet.

Graisse essieux salicylée, propre au graissage des essieux de wagons, voitures, pistons, mouvements lourds, et son mode de fabrication. Dufour, représenté par Blondeau. B. 135217, du 23 février.

Graisse à caoutchouc et à huile de poisson. Schlesinger et Bauer, représentés par Bauer et Comp. B. 137202, du 11 juin.

Graisses et huiles. Procédé perfectionné pour le blanchiment, le raffinage et l'épuration de ces corps. Winter et Coleman, représentés par Mennons jeune. B. 139237, du 19 octobre

Granit et marbre artificiels et leurs applications. Petit-Jean, représenté par Desnos. B. 138287, du 17 août.

Gravure sur verre, cristal, émaux, etc. Nouvelle application de ce procédé. Scotellari, représenté par Desnos. B. 138356, du 20 août.

Grisou. Nouveaux procédés et apparelis pour évacuer les grisous des mines houillères, afin d'éviter leur explosion. Wodiczka, représenté par Dumas. B. 139757, du 20 novembre.

Grenouille électrique. Jouet. Tommasi, Paris, avenue de Wagram, 50. B. 139839, du 25 novembre.

Gutta-percha. Son emploi comme fixatif des estampes, etc. De Bellia, représenté par Rombi. B. 138580, du 4 septembre.

H

Héliochrome photoglyptique. Réalisation de la photographie des couleurs par trois épreuves, jaune, bleue, rouge, dues à la photoglyptie, unies et confondues en une seule. Ducos-Duhauron (les sieurs), rue Palisy, 4, à Agen (Lot-et-Garonne). B. 137991, du 29 juillet.

Horloge électrique. Metzger, représenté par Bauer et C^ie. B. 136411, du 29 avril.

Horloge électrique. Personne, boulevard Carnot, n. 21, Dijon (Côte-d'Or). B. 138107, du 7 août.

Huiles antiphylloxeriques. Roux, Saint-Henry, banlieue de Marseille (Bouches-du-Rhone). B. 134495, du 9 janvier.

Huiles de lin et autres analogues. Perfectionnements dans leur traitement et dans la construction des appareils. Cattanach, représenté par Mennons jeune. B. 134657, du 20 janvier.

Huiles de graines. Nouveau système d'extraction. Lequette, représenté par Mairesse. B. 135735, du 27 mars.

Huiles de noix de coco. Procédé perfectionné et de purification. Ashbourne, represente par Bonneville. B. 136131, du 15 avril.

Huile d'olives. Nouvelle méthode de fabrication. Raynaud, Draguignan (Var). B. 137051, du 5 juin.

Huile spéciale pour l'horlogerie. Lafay, représenté par Brocard. B. 137526, du 3 juillet.

Huile. Perfectionnements dans la fabrication. Parr, représenté par Dieuaide. B. 138977, du 28 septembre.

Huile à graisser les métaux dans le but de les rendre inoxydables. Bourdenet et Pradou, représentés par Desnos. B. 139713, du 18 novembre.

Huile électro-métallique perfectionnée. Oudry, représenté par Desnos. B. 139723, du 19 novembre.

Huile. Système d'extraction de l'huile, du pétrole, de la résine et autres substances. Borne, représenté par Dumas, B. 140066, du 9 décembre.

Humus. Moyen de produire de l'humus assimilable pour l'agriculture. Trouilloud et Knab, à Redon (Ille-et-Vilaine). B. 135391, du 5 mars. Addition du 10 juillet.

Hydrotypie et polychromie immédiate, nouveau genre d'images photographiques. Cros, Paris, rue Saint-Ferdinand, 10. B. 139396, du 28 octobre.

Hydromètre, baromètre. Gérard, Paris, rue des Envierges, 23. B. 134407, du 2 janvier.

I

Illuminations avec flammes coloriées. Viallon, rue du Sacré-Cœur, 107 *bis*, Lyon (Rhône). B. 37937, du 23 juillet.

Images transparentes dites *Photophanus*. Procédé pour leur obtention par impression photographique en relief. Pierre Petit, représenté par Armengaud jeune. B. 134412, du 2 janvier.

Imperméabilisation des étoffes. Nouveau procédé. Goldberger et fils (Société) représentée par Bonneville. B 135004, du 16 janvier.

Imperméabilisation des tissus de crêpe. Berthet et Foussemagne, représentés par Moyret, rue Saint-Pauline, 12, à Lyon (Rhône). B. 135236, du 20 février.

Imperméabilisation du papier, du carton, du cuir et autres matières. Chaulin, représenté par Bonneville. B. 139387, du 29 octobre.

Imperméabilisation des cuirs et peaux, dit *Hydrofuge*, Carnet. Carnet, route de Choisy, 37, Ivry-sur-Seine (Seine). B. 139890, du 29 novembre.

Imprégnation des cuves de fermentation et des tonnaux de vin et de bière. Stahlschmidt, représenté par Bauer et Comp. B. 139875, du 27 novembre.

Impression en or sur tous genres de tissus, franges, etc. Lyons, représenté par Armengaud aîné. B. 135649, du 18 mars.

Impressions microscopiques (Système d') et genre d'appareil, destinés à leur lecture. Molera et Cebrian, représentés par Dumas. B. 135780 et 135781, du 25 mars.

Impressions. Nouveau genre de nouveautés sur draps et autres étoffes par des procédés d'impressions et de teintures. Grison, Saint-Jacques de Lisieux (Calvados) B. 136983, du 2 juin.

Impression (Système d') de corps brillants sur tissus. Imbs, représenté par Desnos. B. 138684, du 17 septembre. Addition du 30 septembre.

Impression des couleurs sur les matières fibreuses en même temps que dans le fil. Benn, représenté par Dieu-aide. B. 138761, du 17 septembre.

Impression. Teinture (Nouveau mode d'). Imbs, représenté par Desnos. B. 138784, du 20 septembre.

Impression (Procédé d') en relief continue sur tous tissus. Herbet, Paris, rue Sainte-Foy, 8. B. 138925, du 30 septembre.

Impression (Système d') photographique et graphique. Corbassière dit Christian, Paris, rue Grammont, 30. B. 139542, du 9 novembre. Addition du 28 décembre.

Impression en couleur avec l'aniline et autres teintes ou couleurs. Perfectionnements White (les sieurs) représentés par Dieuaide. B. anglais, 140437, du 31 décembre.

mprimerie (Procédé d') photographique sur métal ou sur pierre. Despaquis, Paris, passage de la Sorbonne. B. 140114, du 13 décembre.

Incrustations des générateurs à vapeur. Procédé destiné à les prévenir. Heimann, représenté par Brandon. B. 135585, du 7 avril.

Indigo artificiel. Production de nouveaux dérivés de l'acide cinnamique orthonité et leur conversion en indigo artificiel. Baeyer, représenté par Bletry frères. B. 135742, du 24 mars. Addition du 12 août.

Inhalateur. Dowmont et Matusewiez, Paris, rue Saint-Honoré, 211. B. 135371, du 4 mars.

Inhalateur d'air glacial. Stackfleth, représenté par Brandon. B. 138556, du 3 septembre.

Inhalation (Procédé d') des substances goudronneuses, résineuses, antiseptique et antiputrides, au moyen d'un petit appareil dit *Cigare ou Cigarette Cornel.* Cornelis, représenté par Desnos. B. 135959, du 7 avril.

Insecticide dit : l'*antiteigne*. Menut, représenté par Vidal à Draguignan (Var). B. 135552, du 15 mars.

Instrument pour vétérinaires destiné à saigner les bestiaux. Teurtray, représenté par Desnos. B. 134772, du 27 janvier.

Iode. Nouveau moyen d'extraction de l'iode des jus de varechs, par l'emploi des appareils dialyseurs à membranes. Pellieux et Allary, représentés par Pellieux Gaston, Paris, rue Bergère, 11. B. 136447, du 30 avril. Addition du 11 octobre.

Iode. Procédé d'extraction de l'iode contenu dans les plantes marines. Laurot et Collet, représentés par Dumas. B. 139759, du 20 novembre.

Iodure de potassium. Mode de fabrication par les cendres de varechs. Pellieux et Allary, représentés par le sieur Gaston. Pellieux, Paris, rue Bergère, 11, B. 139014, du 6 octobre.

Irisation (Nouveau procédé d') sur le cuivre, le fer, la fonte et autres métaux. Ward, représenté par Barrault. B. 135629, du 17 mars.

Irrigateur (Système d') à Clystère et à jet continu, modéré ou abondant, à volonté, propre à tous les besoins de la médecine et de la chirurgie. Soumeillan, Esleen-Dodon. (Haute-Garonne). B. 136704, du 18 mai.

Irrigateur automoteur intermittent. Cavarroc fils, Lavalade (Lot). B. 137293, du 29 mai.

Irrigateur (Nouveau système d'). Dresco, Paris, rue Chapon, n° 11. B. 137901, du 23 juillet.

Irrigateur. Eguisier perfectionné. Chobert, père et Comp. (Société), représentée par Bletry frères. B. 137976, du 27 juillet.

Ivoire et Ebène. Composition destinée à donner aux matières sur lesquelles elle est appliquée l'aspect et la dureté de ces deux corps. Maurey-Deschamps et Comp. (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 138094, du 3 août.

J

Jus et sirops de sucrerie. Procédé d'épuration et de décoloration pratiqué par la sulfuration au moyen d'un appareil spécial. Verlin, représenté par Sattler. Lille (Nord). B. 134634, du 21 janvier.

Jus saccharifères. Procédé de préparation pour une filtration mécanique. Licht, représenté par Desnos. B. 134886, du 3 février.

Jus de betteraves. Procédé pour l'augmentation du rendement du jus traité par la diffusion. Bergreen, représenté par Dumas. B. 135460, du 8 mars.

Jus et sirops de betteraves. Epuration multiple par osmose. calcique et travail calco-carbonique, applicable à tous les systèmes de fabrication. Dubrunfaut, représenté par Cuisinier, Paris-Bercy, ruelle des Meuniers, 65. B. 135841, du 30 mars. Addition du 25 novembre.

Jus sucrés leur épuration. Vivien et Dujardin, rue Palikœ, Lille (Nord). B. 136264, du 21 avril.

Jus sucrés. Nouveau procédé de défécation. Chevallot, représenté par Desnos. B. 136923, du 27 mai.

Jus de betteraves et de cannes à sucre. Nouveau procédé d'extraction. Mariotte frères, Saint-Quentin (Aisne). B. 138129, du 6 août. Addition du 7 octobre et du 21 octobre.

Jus sucrés des végétaux. Extraction continue et méthodique. Farinaux, représenté par Sée. B. 138495.

K

Kaolin. Application dans les travaux de blanchiment extérieur et intérieur. Wackernie, Paris, rue des Deux Ecus. B, 138267, du 16 août.

L

Laine. Série, pour laver et échardonner chimiquement la laine. Sée. Lille (Nord). B. 135435, du 11 mars.

Laine. Procédé perfectionné pour extraire de la laine et autres substances, l'huile, la graisse, ainsi que les matières huileuses et grasses, et appareils employés dans ce but. Mullings, représenté par Dufréné. B. 136292, du 23 avril.

Laine. Nouveau liquide remplaçant l'huile des laines. Pujot y Torella, représenté par Caronou, Paris, rue Clapeyron, 9. B. 138170, du 10 août.

Laine de scorie et ses applications. Sachs, représenté par Dumas. B. 139964, du 3 décembre.

Laines. Produit dit *Emulsine*, servant à l'ensimage des laines et du coton, avec le mode d'emploi et de fabrication. Loret, Sedan (Ardennes). B. 140356, du 9 novembre.

Lait. Mode de conservation et d'envaisselage. Arnoult, représenté par Desnos. B. 134903, du 4 février.

Lait condensé. Perfectionnements dans la fabrication. Vincent et Jousselin. 68, boulevard Beaumarchais, Paris. B. 139262, du 21 octobre.

Lampe Bunsen. Perfectionnement. Terquem et Stulz, rue Nationale, 116, et rue des Tanneurs, Lille (Nord). B. 136125, du 14 avril. Addition du 4 mai et des 16 et 29 décembre.

Lampe électrique à incandescence lumineuse sans combustion. Henry, représenté par Armengaud jeune. B. 134664, du 20 janvier.

Lampes électriques. Perfectionnements. Brockie, représenté par Leblanc et Pagès. B. anglais. 134671, du 21 janvier.

Lampe électrique à foyer invariable et réglage automatique. E. de Baillehache, représenté par Desnos. B. 134732, du 26 janvier.

Lampes électriques applicables à l'éclairage (Système de). De Puydt et Cougnet, représentés par Barrault. B. 134740, du 26 janvier.

Lampes électriques. Perfectionnements de Talleyrand, représenté par Mathieu. B. 135132, du 18 février.

Lampes électriques. (Perfectionnement dans le mécanisme régulateur des). Crompton, représenté par Brandon. B anglais, n. 135296, du 27 février.

Lampes électriques. Perfectionnement. Brougham, re-

présenté par Leblanc et Pagès. B. anglais, n. 135309 du 28 février.

Lampe électrique dite *Lampe soleil.* Bureau, représenté par Gavarry, Paris, rue Joubert, 23. B. 135440, du 8 mars. Addition du 27 mars.

Lampes électriques. Perfectionnement. Guest représenté par Brandon. B. 135532, du 12 mars.

Lampe électrique à doigt régulateur et à charbon sans fin. Million, Duport, Bredin et Troubat, cours Morand, 60, Lyon (Rhône). B. 136036, du 14 avril.

Lampes électriques. Perfectionnement ainsi que dans leur fabrication. Edison, représenté par Brandon. B. 136088, du 13 avril.

Lampe électrique à gaz. Napoli, représenté par Armengaud jeune. B. 135791, du 26 mars.

Lampe électrique. De Méritens, représenté par Armengaud aîné. B. 1136146, du 15 avril.

Lampe électrique (Système de). Maryt, représenté par Desnos. B. 136301, du 23 avril.

Lampes électriques. Perfectionnements apportés. Guest, représenté par Desnos. B. 136910, du 26 mai.

Lampe électrique nouvelle à fonctionnement automatique sans mécanisme régulateur. Piette et Krizik, représentés par Brandon. B. 137148, du 7 juin.

Lampe électrique neuvelle. Tihon et Blanche, représentés par Bachelu. B. 137148, du 7 juin.

Lampe électrique à vide barométrique. Tomassi. *Société universelle d'Electricité*, représentée par Dumas. B. 137254, du 14 juin.

Lampes électriques. Perfectionnement. Partz, représenté par Dumas. B. 137555, du 1er juillet.

Lampe électrique avec régulateur automatique. Cohne, représenté par Bonneville. B. 137646, du 7 juillet.

Lampe électrique mixte à arc et à incandescence. *Société universelle d'Electricité Tomassi*, représentée par Thirion. B. 138180, du 10 août.

Lampes électriques. Perfectionnement. Delaurier, Paris, rue Daguerre, 7. B. 138670, du 11 septembre. Addition du 3 décembre.

Lampes électriques. Perfectionnements. Maxim, représenté par Desnos. B. 139068, du 9 octobre.

Lampe électrique (Système de) à réglage absolu. Billon père, représenté par Armand Billon, Paris, rue Fontaine-au-Roi, B. 139128, du 13 octobre.

Lampes électriques. Perfectionnements. De Meritens, réprésenté par Armengaud aîné. B. 139834, du 24 novembre.

Lampe électrique régulatrice à allumage automatique. Mandon, représenté par Casalonga. B. 139859, du 26 novembre.

Lampes électriques. Perfectionnements apportés. André et Easton, représentés par Leblanc et Pagès. B. anglais, n. 139952, du 2 décembre.

Lampes électriques. Perfectionnements ainsi qu'aux matières employées dans leur construction. Swan, représenté par Armengaud aîné. B. 140143, du 14 décembre. Le même. B. 140192, du 17 décembre.

Lampes brûlant la kérosine, le naphte et autres liquides inflammables ou explosifs similaires. Perfectionnements apportés à ces lampes. Westland, représenté par Desnos. B. 134662, du 20 janvier.

Lampe de sûreté extinguible. Birckel, représenté par Barrault. B. 135787, du 26 mars.

Lampes à alcools et à essences. Perfectionnement. Bourdier, représenté par Tavernier. B. 137474, du 26 uin. Addition du 20 décembre.

Lampes destinées à brûler les huiles volatiles. Perfectionnements. Kennedy, représenté par Desnos. B. 139285, du 22 octobre.

Lampes de mineurs. Perfectionnements apportés. Verrier, représenté par Armengaud aîné. B. 140381, du 28 décembre.

Lessive solide. Perfectionnements dans la fabrication. Mayer Alexandre et Comp. (Société), représentée par Bletry frères. B. 134944, du 11 février.

Lessive servant au blanchiment du linge, dite *Lessive Franco-Hollandaise.* Heffen-Sabourin et Comp. (Société, rue Laval, 34. B. 140276, du 22 décembre.

Lessiveur défibreur servant à la cuisson des pailles destinées à la fabrication du papier. Lange et Comp. (Société), Paris, rue Bleue, 7. B. 136737, du 19 mai.

Lévigateur continu, applicable à la betterave, à la canne à sucre, au bois de teinture et à tous les corps contenant des sucs extractibles. Perret, Roye (Somme). B. 139448, du 4 novembre. Addition du 20 novembre et du 17 décembre.

Levûre. Perfectionnement à sa production dans la fabrication de l'alcool de mélasse. Noé (Paul) représenté par Alfred Noé, Molinchart (Aisne). B. 134891, du 5 février.

Levûre. Perfectionnement dans sa fabrication. Haig, représenté par Dumas. B. 135505, du 10 mars.

Lime électrique (Genre de) pour le traitement des cors aux pieds, oignons, durillons, etc. Godchaux, représenté par Albert Cahen. B. 136057, du 10 avril.

Linoléum, lineustra et produits similaires. Leur fabrication. Guichard, représenté par Desnos. B. 138583, du 4 septembre. Addition du 11 novembre.

Liquéfiant lumineux pour l'emploi au pinceau, sur tissus, des couleurs tinctoriales. Juncker père et fils et Comp., représentés par Nicolaï, Paris, rue Boursault, 6. B. 137486, du 28 juin.

Liqueur hygiéniques pour les vaches. Stawecki, représenté par Barrault. B. 136684, du 25 mai.

Liqueurs ou autres liquides à base de sels minéraux. Rigal, place Dauphine, 22. Bordeaux (Gironde).

Liqueurs sucrées. Nouvelle application industrielle. Les sieurs Knabe, à Saint-Nicolas-de-Redon (Loire-Inférieure. B. 137705, du 10 juillet.

Liqueurs distillées et fermentées. Procédé perfectionné pour les oxyder ou vieillir. Ramsay, représenté par Desnos. B. 139903, du 29 novembre.

Liqueur dite *Spiridina du Pérou.* Casenave et Comp., représenté par Pierre Casenave, à Biarritz (B. P.). B. 139940, du 30 novembre.

Liquide hygiénique dit *Philo-capillaire.* Havard, représenté par Bletry frères. B. 139785, du 23 novembre.

Liquides fermentés et fermentescibles. Mode de traitement perfectionné dans le but de les conserver. Ramsay, représenté par Desnos. B. 139899, du 29 novembre.

Liquide propre à la destruction de tous les insectes nuisibles. Bourdenet et Pradou, avenue de Saint-Germain, 77, Courbevoie (Seine). B. 139915, du 30 novembre.

Liquide servant à nettoyer la peinture, la vaisselle et les corps gras. Herbin, Bazas (Gironde). B. 140175, du 20 décembre.

Liquides destinés à l'apprêt du linge et des tissus dits *Lustrine française.* Charles, représenté par Bletry frères. B. 140196, du 17 décembre.

Lumière blanche et intense. Procédé de production. Clamond, représenté par Armengaud jeune. B. 136771, du 20 mai.

Lumière électrique. Perfectionnements aux appareils servant à la produire. Clingman, représenté par Armengaud jeune. B. 139373, du 28 octobre.

Lumière électrique. Appareil pour sa production, d'une très grande durée, au moyen de charbons sectionnés, perfectionnés, utilisés à cet effet. Porter-Michaels, représenté par Hebré. B. 139925, du 1er décembre.

M

Macérateur réfrigérant. Demeuse frères et Comp., représentés par Sainte et Comp. B. 134683, du 22 janvier.

Machines dynamo ou magnéto-électriques, à courant continu et à courant alternatif. Delarouzée, Paris, rue Delaborde, 9. B. 135043, du 13 février.

Machine dynamo-électrique perfectionnée, pouvant engendrer des courants constants dans un ou plusieurs circuits. Ziper Mowsky, représenté par Brandon. B. 136179, du 17 avril.

Machines dynamo ou magnéto-électriques (Nouvel organe de). Amouroux, représenté par Armengaud aîné. B. 136259, du 21 avril. Additions du 15 septembre et 9 novembre.

Machines dynamo-électriques. Perfectionnem. Maxim, représenté par Desnos. B. 136376, du 27 avril.

Machines dynamo-électriques. Perfectionnements. Brush, représenté par Meslin-Boffard. B. 137122, du 8 juin.

Machine dynamo-électrique. Biloret et Mora, représentés par Armengaud aîné. B. 137510, du 29 juin. Addition du 30 septembre.

Machines dynamo et magnéto-électriques du genre Niaudet. Niaudet et Reynier, représentés par Desnos. B. 138866, du 25 septembre.

Machines dynamo-électriques. Perfectionnements ainsi que dans les moteurs électriques. Edison, représenté par Brandon. B. 138941, du 1er octobre.

Machine dynamo ou magnéto-électrique (Système de). Laing, représenté par Desnos. B. 139095, du 11 octobre.

Machines dynamo-électriques. Perfectionnements. Hussey et Dodd, représentés par Bardin. B. 139277, du 22 septembre.

Machine dynamo-électrique ou magnéto-électrique. Cance, représenté par Dumas. B. 138954, du 2 octobre.

Machine dynamo-électrique à courants alternatifs. Klimenko, représenté par Armengaud jeune. B. 139969, du 3 décembre.

Machines électro-dynamiques. Perfectionnements. Elmore, représenté par Tavernier. B. 135357, du 3 mars.

Machine électro-dynamique. Pilleux, à l'Italienne, près Beauvais (Oise). B. 136080, du 13 avril. Additions du 26 avril, du 6 octobre et du 26 novembre.

Machine électro-magnétique (Système de). Glouchoff, représenté par Armengaud jeune. B. 134789, du 28 janvier.

Machines électro-magnétiques et dynamo-électriques (Système de). Lucas, Paris, rue Scheffer, 25. B. 138481, du 30 août.

Machine magnéto-électrique. Delaurier, représenté par Desnos. B. 135078, du 14 février.

Machines magnéto-électriques ou dynamo-électriques à courants continus. Gérard-Lescuyer, représenté par Nusbaum, Paris, boulevard de Strasbourg, 30. Perfectionnements. B. 136335, du 2 mars.

Machine magnéto-dynamo-électrique et dynamo-électrique, à courants alternatifs, sans machine excitatrice (aimantation des inducteurs par le courant alternatif). De Méritens, représenté par Armengaud aîné. B. 135534, du 12 mars.

Machine magnéto-électriques. Perfectionnements. Lamar, représenté par Leblanc et Pagès. B. 135932, du 6 avril.

Machine magnéto-électrique (Système de). Amouroux, représenté par Desnos. B. 136273, du 22 avril.

Machines magnéto-électriques, Perfectionnements. Secley, représenté par Armengaud jeune. B. 136675, du 14 mai.

Machines et appareils magnéto-électriques et appareils à lumière électrique. Perfectionnements. Joel, représenté par Armengaud aîné. B. anglais, n. 137298, du 16 juin.

Machines magnéto-électriques et dynamo-électriques. Perfectionnements. Thomson, représenté par Desnos. B. 138902, du 28 septembre.

Machines magnéto-électriques ou dynamo-électriques perfectionnées. Fitz-Gérald, représenté par Dieuaide, Paris, rue de la Banque, 18. B. 138432, du 30 août.

Machine (Système de) frigorifique à liquide binaire. Tessié du Motay et Rossi, représentés par Armengaud jeune. B. 134870, du 2 février.

Machine à imprimer quatre couleurs. Alauzet, représenté par Casalonga. B. 134905, du 4 février.

Machines réfrigérantes. Perfectionnements. Palmer, représenté par Guy. B. 136416, du 29 avril.

Machine Gramme. Perfectionnements apportés. Jamin, représenté par Armengaud jeune. B. 136610, du 11 mai.

Machine propre à la fabrication des pilules et dragées pharmaceutiques et autres produits analogues. Nègre, représenté par Desnos. B. 136886, du 25 mai.

Machines motrices à gaz. Perfectionnements. Robinson, représenté par Desnos. B. 137698, du 8 juillet. Addition du 22 novembre.

Machines productrices de l'électricité, dites *Machines statiques*. Solignac, représenté par Desnos. B. 137719, du 9 juillet.

Machine à fabriquer les allumettes chimiques. Soriano Villaroje, représenté par Touaillon. B. 138950, du 2 octobre.

Machine à force solaire ou machine hélio-dynamique. Schultz, représenté par Armengaud jeune. B. 139291, du 23 octobre. Addition du 6 décembre.

Machine perfectionnée à air comprimé et à liquide volatil. Tourreau, représenté par Armengaud jeune. B. 140203, du 17 décembre.

Machines ou presses typographiques pour imprimer en couleurs. Caduc, représenté par Desnos. B. 138598, du 6 septembre.

Machines pour l'impression en couleurs. Caduc, représenté par Desnos. B. 138611, du 7 septembre.

Machine à air comprimé à liquides volatils multiples. Tourreau, représenté par Armengaud jeune. B. 140447, du 31 décembre.

Magnésie. Procédé industriel de fabrication. Raffy et Pamar, représentés par Armengaud jeune. B. 136889, du 25 mai.

Magnésie. Procédé d'agglomération de la magnésie et fabrication de produits réfractaires basiques. Closson, représenté par Desnos. B. 140268, du 21 décembre.

Magnésie. Exploitation et utilisation de propriétés nouvelles reconnues à la magnésie, à ses sels et à ses combinaisons, notamment à la dolomie. Vadot (les sieurs),

élisant domicile chez le sieur Bouret, rempart du Château, Dijon (Côte-d'Or). B. 136013, du 13 avril.

Maïs. Procédé de traitement du maïs employé en distillerie, dans le but d'en séparer les germes et sons, d'en extraire l'huile ou corps gras, de produire des tourteaux et d'améliorer l'alcool qui provient de ce travail. Bugnot, Colladon et Bersot, représentés par le sieur Auguste Bugnot, rue Revette, 2, à Besançon (Doubs). B. 139524, du 10 novembre.

Matt. Appareil et procédés pour sa fabrication. Puvrez, rue d'Isly, 35, Lille (Nord). B. 135551, du 15 mars. Additions du 22 juillet, du 9 septembre et 20 octobre.

Malt. Perfectionnements à sa préparation, dans le but de faciliter son transport et sa conservation. Prendergast et Fréé, représentés par Desnos. B. anglais, n. 136341, du 26 avril.

Maltage pneumatique. Nouveaux perfectionnements. Galland, représenté par Armengaud aîné. B. 136813, du 22 mai.

Manganèse. Procédé d'utilisation parfaite du manganèse dans la production des fontes destinées à la fabrication du fer et de l'acier. Jaumain, représenté par Bletry frères. B. 140197, du 17 décembre.

Manomètres. Perfectionnements. Salter, représenté par Barrault. B. anglais, n. 135195, du 21 février.

Mastic. Paille-liége. Boileau et Magniat, Paris, boulevard Magenta, 109. B, 137596, du 3 juillet.

Mastic-feutre. Nouvelle matière isolatrice et mauvaise conductrice de la chaleur. Chaigniaud, rue de Marseille, 34, Bordeaux (Gironde). B. 138358, du 24 août.

Mastic de minium perfectionné. Gignoux, représenté par Lockert, Paris, rue Oberkampf, 35. B. 138391, du 24 août.

Mastic imperméable, ininflammable, imputrescible et solide. Robert, boulevard de Strasbourg, 51, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 138407, du 26 août. Addition du 10 novembre.

Mastic pour joints de tuyaux de vapeur. Santi, boulevard Cazzino, 18, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 138658, du 9 septembre.

Matières animales. Procédé pour dissoudre toutes matières, telles que laines, poils, crins, cornes, etc., et les transformer en un produit sec, homogène et pulvérulent entièrement soluble, et conservant intacts les végétaux, chanvre, lin, coton, etc. Faidherbe-Dauhier, représentés par Bauer et Comp. B. 135801, du 27 mars.

Matières animales. Mode de traitement des matières animales en solution en vue d'en obtenir la précipitation sous forme de poudre azotée. Périzié, représenté par Armengaud aîné. B. 137445, du 25 juin. Addition du 10 août.

Matières animales ou végétales. Procédé de traitement. Huet, Paris, rue la Victoire, 46. B. 139059, du 9 octobre. Addition du 11 décembre.

Matières animales ou végétales azotées. Procédé de transformation en principes solubles. Mayand, représenté par Armengaud jeune. B. 139180, du 15 octobre.

Matières animales et végétales. Leur conservation par une composition borique. Procédé de préparation. Mérian, représenté par Armengaud jeune. B. 140235, du 20 décembre.

Matières animales de toute nature. Leur traitement en vue d'obtenir comme produit principal les prussiates, et comme produits secondaires le sesquicarbonate d'ammoniaque et des hydrocabures. Lagrange, représenté par Dumas. B. 135648, du 18 mars.

Matières bitumineuses naturelles ou autres unies à des sables, des calcaires ou toute autre substance solide. Nouveau mode d'extraction. De Watteville du Grabe, représenté par Sautter. B. 140265, du 21 décembre.

Matières colorantes des dérivés nitrés de la naphtaline Production. Société dite *Farbwerke Worm Meister Lucius et Bruning*, représentée par Armengaud jeune. B. 140221, du 18 décembre.

Matières colorantes nouvelles dérivées de la naphtaline. Société dite *Badische Anilin and Sodœ Fabrik*, représentée par Blétry frères. B. anglais, n. 134632, du 17 janvier.

Matières colorantes. Production des monamines primaires, secondaires et tertiaires des naphtols et des azo-dérivés colorants correspondants. Société dite *Badische Anilin und Sodœ Fabrik*, représentée par Bletry frères. B. 135547, du 12 mars.

Matières colorantes rouges, brunes et violettes. Leur fabrication par l'action des composés diazotés, des acides aromatiques et de leurs éthers sur les acides mono et disulfobetanaphtoliques. Société Meister, Lucius et Bruning, représentée par Armengaud jeune. B. 139037, du 7 octobre.

Matières colorantes. Nouveau mode de fixation en teinture au moyen de la vaporisation. Daniel Fauquet, rue Préfontaine, 8, Rouen (Seine-Inférieure). B. 136171, du 20 avril.

Matières colorantes contenues dans les fleurs de grenadier, et leurs applications industrielles. Lacroix et Beller, représentés par Barrault. B. 136187, du 17 avril.

Matières colorantes. Perfectionnements apportés à leur production. Herran, Paris, rue Decamps, 27. B. 138054, du 2 août.

Matières colorantes (Production de). Oehler, représenté par Dumas. B. 137841, du 19 juillet.

Matières colorantes propres à la teinture et à l'impression. Perfectionnements dans leur fabrication. Rumpff et Graessler, représentés par Armengaud aîné. B. 134802, du 29 janvier.

Matières colorantes (Perfectionnement dans la fabrication de certaines). Watt, représenté par Tavernier. B. 139198, du 16 octobre.

Matières colorantes. Nouveau produit colorant formé d'aniline ou de ses dérivés et d'alumine de toutes provenances. Laur, représenté par Armengaud aîné. B. 139626, du 13 novembre.

Matières colorantes nouvelles. Procédé de préparation par l'action des corps nitrosés dans les métadiamines. Capella et Comp. (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 139715, du 18 novembre. Addition du 26 novembre.

Matières colorantes. Perfectionnements dans l'extraction et les applications de la matière colorante et tinctoriale d'ordre végétal, dite *Alnéine*. Savigny et Collineau, représentés par Albert Cahen. B. 139805, du 22 novembre.

Matières colorantes. Système de fabrication. Oehler, représenté par Dumas. B. 139985, du 4 décembre.

Matières colorantes. Perfectionnement dans la fabrication. Sachs, représenté par Dumas. B. 138432, du 27 août.

Matière explosive nouvelle nommée *petralithe*. Lewin, représenté par Armengaud jeune. B 136824, du 22 mai.

Matière explosive dite *la furfurine*, devant remplacer la poudre de mine et la dynamite dans leurs applications à l'industrie. Sanlaville et Laligant, Quincié (Rhône). B. 138985, du 7 octobre.

Matières fécales, animales et végétales destinées aux engrais. Nouveau mode de traitement et de récupération. Thuasne, Paris, rue du Faubourg-Montmartre, 17. B. 134640, du 19 janvier.

Matière fertilisante. Heddebault, représenté par Paul Sée. B. 136467, du 8 mai.

Matières magnétiques et non magnétiques. Machines pour leur séparation. Siemens et Halske, représentés par Armengaud aîné. B. 138238, du 13 août.

Matières organiques et inorganiques. Méthode de décomposition. Les sieurs Hodge et Eastick, représentés par Dumas. B. 137693, du 8 juillet.

Matières organiques et ammoniacales. Produit industriel nouveau et son application à la séparation de ces matières. Plazanet, représenté par Barrault. B. 138562, du 3 septembre.

Matières textiles végétales. Procédé de décortication, de rouissage, et traitement complet de toutes les matières textiles. Brunet, avenue de Neuilly, 26 (Seine). B. 135277, du 7 février.

Matières textiles. Procédé d'ensimage par les huiles minérales lourdes et notamment l'oléonaphte et de dégraissage. Procédé applicable aux textiles. Maury jeune, représenté par Desnos. B. 155571, du 13 mars.

Matières végétales en général. Application de la vapeur surchauffée à leur désagrégation. Schlosser, Varinet et Bottier, rue Lannes, 4, à Saint-Denis (Seine). B. 134913, du 5 février.

Mesurage de la consommation du gaz par les moteurs à gaz. Bablon, Paris, rue Boulard, 42. B. 135626.

Métallisation des objets en bois sculptés et guillochés. Terrien, représenté par Dumas. B. 135611, du 16 mars.

Métallisation des tissus et fibres végétales ou animales. Procédé. Meunier et Comp. (Société). B. 139291, du 23 octobre.

Métallurgie du cuivre. Perfectionnements par l'emploi de revêtements basiques des fours et l'addition d'une certaine proportion de phosphate à la fin de l'opération du raffinage. Garnier, place Delaborde, 6, Paris. B. 138996, du 5 octobre. Addition du 16 octobre.

Métaux. Perfectionnements dans l'extraction de certains métaux, de leurs minerais, avec production de composés secondaires. Macay, représenté par Desnos. B. anglais 135904, du 24 février.

Métaux et alliages métalliques. Procédé de fabrication par la voie humide et au moyen de la décomposition de leurs sels. Guétat et Chavanne, rue de la République, 22, Saint-Etienne (Loire). B. 138048, du 2 août.

Métaux. Procédé d'extraction, par voie humide, du plomb, de l'argent, du cuivre, du nickel et du cobalt de tous les minerais et de toutes les mattes qui les renferment. Drouin, Paris, rue Beaubourg, 33. B. 139979, du 4 décembre.

Microphones et transmetteurs téléphoniques. Perfectionnements. Berliner, représenté par Desnos. B. 134481, du 8 janvier. Addition du 1er juillet.

Microphone perfectionné. Aboilard, représenté par Armengaud aîné. B. 136896, du 25 mai.

Minerais. Méthode perfectionnée d'extraction des métaux de leurs minerais. Tichenor, représenté par Desnos. B. 134869, du 2 février.

Minerais métalliques. Procédé de désulfuration. De Nomaison, représenté par Dumas. B. 135205, du 21 février.

Minerais de cuivre. Nouveau procédé de traitement direct des matières cuivreuses des minerais. Manhes, représenté par Faugé. B. 135792, du 26 mars. Additions du 31 mai et 23 octobre.

Minerais de zinc et de cuivre. Procédé d'extraction des oxydes et carbonates des minerais pauvres qui les renferment. Krafft et Schischkar, représentés par Desnos. B. 136526, du 5 mai.

Minerai de fer. Découverte d'un gisement considérable (oxyde magnétique Fe^3O^4) sur les rivages de la mer dans l'île de la Martinique. Laguarigue de Survilliers, à Sainte-Marie (Martinique). B. 137815, du 11 juin.

Minerais. Perfectionnements apportés au traitement de ceux qui contiennent des métaux précieux. Marin, représenté par Tavernier. B. 138029, du 31 juillet.

Minerais de zinc. Emploi de vases formés d'une couche extérieure en terre réfractaire pour la réduction des minerais de zinc. Landsberg, représenté par le sieur Le Lasseur, Paris, avenue des Champs-Élysées, 122. B. 139707, du 18 novembre.

Minerais. Perfectionnements apportés dans le mode à employer pour la séparation des impuretés des minerais aurifères et dans le traitement de ces minerais. Gouraud, représenté par Sautter. B. 139792, du 23 novembre.

Minerais du cuivre contenant des métaux précieux. Procédé pour le traitement. Designolle, représenté par Dumas. B. 140224, du 20 décembre.

Mordançage (Système de) des fils, ou même des tissus de lin, de chanvre, de chinagrass et de coton, par leur imbibition de corps gras et d'eau dont on les pénètre, et par la fermentation du mélange ainsi obtenu. Imbs, représenté par Desnos. B. 140311, du 23 décembre.

Moteur atmosphérique à mouvement de rotation continue. Blain, Chiroubles (Rhône). B. 136034, du 8 avril.

Moteur à gaz. Lefèvre-Bysmans, représenté par Bruckner, Paris, boulevard Voltaire, 41 bis. B. 134958, du 12 février.

Moteur à gaz. Perfectionnements. Lindford, représenté par Meslin-Boffard. B. anglais n. 136341, du 26 avril.

Moteur à gaz et à air chaud. Bénier, rue des Coutures, 96, Puteaux (Seine). B. 136580, du 10 mai.

Moteurs à gaz. Perfectionnements. Robson, représenté par Armengaud jeune. B. anglais, n. 136866, du 4 mai.

Moteur à gaz ou à pétrole. Stoff, représenté par Bauer et Comp. B. 137723, du 9 juillet.

Moteurs à gaz. Perfectionnements. Foulis, représenté par Armengaud aîné. B. 140172, du 15 décembre.

Moteurs à gaz. Perfectionnements. Lenoir, représenté par Armengaud aîné. B. 139247, du 20 octobre.

Moteurs à gaz. Perfectionnements. Laviornery, Paris, boulevard de la Villette, 234. B. 140411, du 30 décembre.

Moteurs. Perfectionnements aux moteurs à gaz. Société des moteurs à gaz, A. Dentz, représenté par Armengaud aîné. B. 136026, du 9 avril.

Moteur actionné par la vapeur d'un liquide volatil, tels que le bisulfure de carbone, l'éther ou autre. Mac, Call et Hughes, représentés par Armengaud jeune. B. anglais, n. 134995, du 11 février.

Moteurs électro-magnétiques et machines dynamo-électriques. Perfectionnements apportés, ainsi qu'à la régularisation des moteurs électro-magnétiques. Griscom, représenté par Armengaud aîné. B. 136223, du 20 avril.

Moteur électrique et ses applications. Trouvé, représenté par Desnos. B. 136560, du 8 mai. Addition du 17 août.

Moteur électro-magnétique (Système de). Kuhlo, représenté par Desnos. B. 139769, du 22 novembre.

Moteur hydraulique perpétuel. Allix, Paris, rue de l'Arc-de-Triomphe, 15. B. 136687, du 15 mai.

Moteur hydrodynamique. Le Chapelain, Sainte-Elune, commune de Mers-el-Kebir (Oran). B. 137095, du 26 avril.

Moteur à mercure ou alliages fusibles quelconques à basse température. D'Argy, représenté par Desnos. B. 139132, du 13 octobre.

Moteur thermique actionné par un mélange d'air carburé et de vapeur, spécialement applicable aux voitures de tramways. Frattini, représenté par Armengaud jeune. B. 135314, du 28 février.

Moûts de brasserie. Procédés et appareils pour leur traitement à la cuisson et au refroidissement, pour la clarification et la conservation des bières. Puvrez, rue d'Isly, 35, Lille (Nord). B. 136987, du 4 juin.

Moûts de brasserie et de distillerie. Nouveau procédé pour les préparer dans le vide. Galland, représenté par Armengaud aîné. B. 137390, du 22 juin. Addition du 29 octobre.

N

Neige. Perfectionnements dans la fabrication de la neige et dans les appareils employés à cet effet. Mackay, représenté par Brandon. B. anglais n. 139750, du 20 novembre.

Nettoyage, dégraissage et blanchiment des laines, toisons, de tous tissus, du linge, des déchets et chiffons de tous genres, etc., au moyen d'un courant de gaz acide carbonique amené dans un récipient contenant les matières à traiter. Cauzique (dame), à Champigny-sur-Marne (Seine). B. 138913, du 29 septembre. Addition du 20 novembre.

Nickel. Fabrication du nickel pur malléable et des alliages malléables de nickel et de fer par l'incorporation d'une petite quantité de phosphore. Jules Garnier, Paris, place de Laborde, 6. B. 187186, du 10 juin.

Noir d'aniline inverdissable pour l'impression des tissus. Schmidlin, représenté par les sieurs Weyl, Marly-lez-Valenciennes (Nord). B. 137855, du 23 juillet.

O

Optique. Perfectionnements dans la production des illusions d optique et dans les appareils employés à cet effet. Hawker, représenté par Dieuaide, Paris, rue de la Banque, 18. B. 134984, du 11 février.

Orgue électrique (Système d'). Thibault, représenté par Dumas. B. 137517, du 29 juin.

Ornementation avec diverses couleurs des objets recouverts de métal par électrolyse et autres analogues. Wilkinson (les sieurs), représentés par Desnos. B. 135669, du 19 mars.

Os. Nouvelle composition osseuse, moyens et procédés pour sa fabrication. Hyatt, représenté par Brandon. B. 136294, du 23 avril.

Osmose. Extraction du salpêtre et du chlorure de potassium des résidus d'osmose. De Cardevac, marquis d'Havrincourt, représenté par Armengaud aîné. B. 137470, du 26 juin. Addition du 9 juillet.

Oxyde de fer. Sa réduction à l'état métallique. Perfectionnements apportés aux procédés et fourneaux. Southan, représenté par Leblanc et Pagès. B. 138304, du 18 août.

Oxygène. Nouveau système de production. Brin (les sieurs), Paris, rue du Faubourg-Poissonnière, 147. B. 135954, du 7 avril. Addition du 12 juin.

Oxygène à bon marché pour l'industrie. Procédé pour le produire. Claudon, Paris, place Jussieu, 1. B. 140410, du 30 décembre.

Ozonite. Produit nouveau pour servir au blanchiment de l'alfa, de la pâte de bois, du phormium, du coton et autres matières. Dronier, Paris, passage Piver, 4. B. 138096, du 4 août.

P

Pain. Nouveaux appareils de boulangerie permettant de transformer d'un seul coup et sans mouture le grain de blé en pain. Giroud d'Argoud, cours d'Herbonville, 22, Lyon (Rhône). B. 134921, du 2 février.

Pals injecteurs à sulfure de carbone pour combattre le phylloxera. Dalmas, rue Sainte, 28, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 134889, du 2 février. Addition du 23 juin.

Pal injecteur de sulfure de carbone. Malbec, route de Bessan, 3, Béziers (Hérault). B. 136309, du 24 avril.

Papier. Perfectionnements dans les épurations de pâte pour fabriques de papier. Zeyen, représenté par Desnos. B. 134808, du 29 janvier.

Papier. Sa fabrication avec les matières contenues dans les panses d'animaux abattus. Robin, représenté par Armengaud jeune. B. 134556, du 14 janvier.

Papier. Procédé de fabrication avec le kaolin ou autres terres alumineuses contenant du fer, d'une composition à l'usage des fabricants de papier. Fisher, représenté par Bonneville. B. 134585, du 16 janvier.

Papier. Procédé de fabrication d'un composé d'alumine et de zinc à l'usage des fabricants de papier. Fisher, représenté par Bonneville. B. 134586, du 16 janvier.

Papier réactif pour l'essai des vins. Bonaz, Oyonnax (Ain). B. 134636, du 22 janvier.

Papier parchemin très-épais. Procédé de fabrication. Neuman, représenté par Casalonga. B. 135332, du 1er mars.

Papiers peints. Perfectionnements dans la fabrication. Gmeiner, représenté par Sautter. B. 135461, du 9 mars. Addition du 4 novembre.

Papier. Mode d'utilisation et d'emploi des déchets de papier dans la fabrication du papier. Coon, Dayton jeune et Adams, représentés par Desnos. B. 135500, du 10 mars.

Papier autographe pour reproduire sans presse les dessins, l'écriture, etc. Aubord, représenté par Bletry. B. 136113, du 14 avril.

Papier nouveau à cigarettes, dit : *le gentleman.* Olivier fils, rue du Loup, 45, Bordeaux (Gironde). B. 135731, du 27 mars.

Papier à filtrer, ondulé et tissé. Bernard-Tallandier, Paris, rue de la Béotie, 7 et 9. B. 135786, du 26 mars.

Papier autographique (Nouveau). Susse frères (Société) Paris, place de la Bourse, 31. B. 136743, du 19 mai.

Papier et carton imperméables, dit : *éternel.* Procédé pour sa fabrication. Vizcaino, Paris, rue Lauriston, 95. B. 138854, du 25 septembre.

Papier caoutchouté pour fleurs et feuillages artificiels. Flamerion, représenté par Hebré. B. 139787, du 23 novembre.

Papiers à clichés, leur préparation. Destinés à l'obtention des épreuves positives dans la reproduction pho-

tographique des dessins industriels. Beaurain, Paris, rue Doudeauville, 24. B. 140164, du 15 décembre.

Parafoudre perpétuel électrodiérétique destiné à protéger notamment les lignes et les appareils télégraphiques, téléphoniques et autres contre les atteintes de la foudre. Pouget, rue de la Merci, 8, Montpellier (Hérault). B. 139777, du 23 novembre.

Paraoxyde. Nouveau produit, son application nouvelle. Frezon-Dumont, représenté par le sieur Frezon, route de Versailles, 39, Billancourt (Seine). B. 138880, du 22 septembre.

Parasites des végétaux en général et de la vigne en particulier. Leur destruction. Robert aîné, rue Notre-Dame, 115, Troyes (Aube). B. 136358, du 29 avril.

Parfumerie diamantée. Saillant, Paris, rue Pixérécourt, 23. B. 139425, du 2 novembre.

Parfums et corps gras. Nouveau procédé d'extraction directe. Massignon (les sieurs), représentés par Barrault. B. 139693, du 17 novembre.

Pastilles de cire collantes pour enveloppes de lettres. Trives, Paris, quai Malaquais, 19. B. 136508, du 4 mai.

Pastilles d'oignons. Appareil destiné à les préparer et conserver. Rozière, représenté par Leblanc et Pagès. B. 140046, du 8 décembre.

Pâte de café torréfié au beurre et au sucre, façon chocolat. Clément, quai de Paris, 68, Cherbourg (Manche). B. 134855, du 3 février.

Pâte pour la fabrication de la brique. Demaugeon, au Saut-le-Cerf, commune d'Épinal (Vosges). B. 138518, du 3 septembre.

Pâte destinée à remplacer le feutre pour la gravure industrielle. Flan, Paris, rue des Trois-Bornes, 27. B. 135041, du 13 février.

Pâte à papier et carton. Transformation des algues marines, fucus zostères, etc., en pâte de papier. Gorges, représenté par Desnos. B. 136055, du 10 avril. Addition du 7 mai.

Pâte à papier. Fabrication par l'emploi de la plante dite : *molinia cœrulea*. Fournier, représenté par Albert Cahen. B. 135748, du 24 mars.

Pâte à papier. Perfectionnements dans sa fabrication avec de la paille et d'autres matières fibreuses accusant la forme de tiges ou de roseaux. Chapin (les sieurs), représentés par Brandon. B. 137061, du 4 juin.

Pâtes à papier. Perfectionnement dans la fabrication et le lavage des pâtes blanches et écrues à papier avec des pailles, spartes, phragmies, roseaux et végétaux de différentes natures. Lahousse, représenté par Leblanc et Pagès. B. 138737. du 16 septembre.

Pâte à papier. Nouveau traitement pour sa fabrication avec toutes matières végétales et notamment avec les feuilles et les tiges des *chameropsis humilis* et *serrulato* (palmiers nains), etc. Cyquem, représenté par Desnos. B. 138785, du 20 septembre. Addition du 16 octobre.

Pâtes à papier. Système dépurateur. Zeyen, représenté par Desnos. B. 139644, du 15 novembre.

Pâte à papier. Procédé et appareil pour sa fabrication au moyen de certains déchets. Lucas, Stanby et Thompson, représentés par Desnos. B. 139993, du 1er décembre.

Pâtes à papier. Procédé de dyalise, traitement des végétaux quelconques pour la fabrication de pâtes à papier par l'emploi de fluides alcalins chauffés par la vapeur surchauffée. Faudel, représenté par Le Blanc et Pagès. B. 140337, du 24 décembre.

Pâtes alimentaires. Procédé nouveau de fabrication. Mazel, Paris, rue de la Pépinière, 18. B. 139318, du 25 octobre.

Pâte lumineuse. Ulfig, représenté par Gudmann. B. B. 139654, du 16 novembre.

Peaux et débris de cuirs. Leur traitement. Morra, représenté par Bachelu. 135484, du 5 mars.

Peaux tannées. Procédé pour augmenter l'imperméabilité et la durée des peaux tannées, des cuirs de toutes sortes, des tissus, des papiers, etc. Ballatschang (les sieurs) et Trenck, représentés par Casalonga. B. 136898, du 25 mai.

Peaux. Machine à blanchir les peaux. Boiron, rue Robert, 43, Lyon (Rhône). B. 137635, du 7 juillet.

Peaux. Nouveau mode d'épilage des laines et de toutes les peaux en général. Desnos, représenté par Hébert, Paris, boulevard Magenta, 11. B. 138525, du 1er septembre.

Peinture au pastel et fusain. Application d'un papier toile ou calicot pour la rendre ineffaçable. Dupays, Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 134529, du 15 janvier.

Peinture. Application de peinture imitant la céramique sur carton en relief et la peinture barbottine sur carton uni. Lefebvre fils, représenté par Bardin. B. 134819, du 30 janvier.

Peinture au silicate. Erichsen, représenté par Armengaud jeune. B. 136822, du 22 mai.

Peinture. Procédés nouveaux propres à l'obtention de peintures fixes sur toile *Dinan*, sur étoffes de laine, de soie et sur tout velours, constituant des produits industriels nouveaux. D'Altheim, représenté par Desnos. B. 135627, du 17 mars.

Peinture hydrofuge (Système de). Camoin jeune, rue du Théâtre-Français, 1, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 137523, du 25 juin.

Peintures siccatives en vue de la préservation des carènes des bâtiments en fer. Adam-Larivière, au port de Cherbourg (Manche). B. 138246, du 17 août.

Peintures. Nouveau système de reproductions sur toile, sur tout autre tissu ou surface, de peintures par un procédé chromo-lithographique donnant les empâtements, les reliefs et les lumières par l'impression même des couleurs. Hutinet, représenté par Leblanc et Pagès. B. 139219, du 18 octobre.

Peintures et enduit lumineux. Perfectionnements et leur application à différents genres de surfaces. Ihler et Horne, représentés par Casalonga. B. 140391, du 28 décembre.

Peinture perfectionnée, spécialement applicable aux coques de navires et autres surfaces exposées à l'eau de mer. Ricarde-Scaver, représente par Mennons jeune. B. 140404, du 29 décembre.

Pendule ou horloge électrique d'appartement. Japy frères et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 135116, du 17 février. Addition du 20 juillet.

Peptone végétale. Procédé de production. Rainer, représenté par Brandon. B. 136816, du 22 mai.

Petroles. Procédé d'utilisation de résidus dans leur distillation. Delaunoy et Lezy d'Halluin, représentés par Dubreuil. B. 135980, du 10 avril.

Philotésine. Nouveau produit industriel. Marchier. Privas (Ardèche). B. 136215, du 21 avril.

Phonographe continu. Weyher, représenté par Armengaud aîné. B. 135688 du 20 mars. Addition du 23 mars.

Phosphates de chaux (Bi et super). Procédé pour les obtenir à un degré élevé par l'action des acides sur le

guano, le noir animal, etc. Hasenbach, représenté par Armengaud jeune. B. 134631, du 17 janvier.

Phosphates de chaux naturels. Leur traitement perfectionné. Albert, représenté par Tavernier. B. 136919, du 27 mai.

Phosphates. Procédé de fabrication d'un phosphate à base de chaux, de potasse et de magnésie. Baron de Liebig, représenté par Desnos. B. 135399, du 5 mars.

Phosphates d'alumine. Perfectionnements dans leur traitement pour obtenir une gomme ayant des propriétés siccatives et une grande adhérence. Bremner, représenté par Meslin-Boffard. B. 135535, du 12 mars.

Phosphore amorphe. Nouveau composé chimique dans le uel ce corps est le principal élément possédant des propriétés explosives (brûlant avec flamme et avec déflagration). Benedict (les sieurs), représentés par Desnos. B. 136994, du 1er juin.

Photographie. Nouveau procédé de peinture sur toile des photographies, dit *linéographie*. De Dutkiewicz et Découflé, représentés par Bletry frères. B. 136032, du 9 avril.

Photographie. Nouveau mode d'application de la couleur en photographie. Favre, représenté par Armengaud jeune. B. 136077, du 12 avril. Additions des 1er et 11 mai.

Photographie. Fabrication d'une émulsion au gélatino-bromure d'argent, imputrescible et siccative, destinée à servir à la prépa ation des plaques sèches pour l'obtention des clichés photographiques. Stoerk, rue du Château-Trompette, 3, Bordeaux (Gironde). B. 135731, du 27 mars.

Photographie. Procédé de photographie industrielle dit *gommo-ferrique*, reproduisant les plans, dessins, cartes, dentelles en traits noirs sur fond blanc. Joltrain, Paris, rue de Lubeck, 20. B. 135738, du 24 mars.

Photographies sur étoffe tissée, d'une préparation particulière et procédé pour les obtenir. Wilhem, Winter et Comp., représentés par Brandon. B. 135847, du 30 mars.

Photographie. Procédé, perfectionnement applicable principalement à l'obtention des gravures lithographiques et directement d'après nature. Bell, représenté par Desnos. B. 136253, du 21 avril.

Photographie. Appareil perfectionné et méthode pour teinter des photographies et autres images. Kurtz, représenté par Bauer et Comp. B. 136598, du 10 mai.

Photographie. Perfectionnements dans la préparation ou la fabrication de produits ou émulsions. Vogel, représenté par Desnos. B. 136789, du 21 mai.

Photographie de couleur (Procédé de) appliqué à la porcelaine dure, tendre, faïence, verre, etc. Germeuil-Bonnaud, représenté par Armengaud jeune. B. 137433, du 24 juin.

Photogravure à reliefs. Nouveau mode ou procédé. Bell, représenté par Desnos. B. 134659, du 20 janvier.

Photomètre héliomètre centigrade. Coglierina, représenté par Bauer et Comp. B, 138376, du 21 août.

Photomètre à sélénium. Schulte-Limbeck, représenté par Armengaud jeune. B. 139269, du 21 octobre.

Photophone. Système permettant d'envoyer des signaux et de communiquer à distance au moyen de la lumière solaire ou autre. Bell, représenté par Armengaud jeune. B. 140065, du 3 décembre.

Phylloxera (Remède contre le). Baron d'Astre de Landsberg, Saint-Sulpice (Gironde). B. 135002, du 8 janvier.

Phylloxera. Régénérateur pour sa destruction. Guilbert (dame veuve), Paris, rue Compiègne, 4. B. 135005, du 2 février.

Phylloxera. Procédé pour sa destruction. Peretto, villa Castillon, à Vence (Alpes-Maritimes). B. 135484, du 5 mars.

Phylloxera. Procédé de destruction par le *pitch-oil*. Hamilton, représenté par Weil. B. 136132, du 15 avril.

Phylloxera. Nouveau procédé de destruction. Traitement et préservation des vignes et autres végétaux contre le phylloxera et autres parasites. Holthausen, représentés par Faugé. B. 136196, du 19 avril.

Phylloxera. Ingrédient exterminateur. Goris, Paris, rue de l'Université, 63. B. 136512, du 4 mai.

Phylloxera. Moyen de préserver la vigne du phylloxera et des gelées du printemps. Lhomme, rampe d'Agesseau, 9, à Angoulême (Charente). B. 136572, du 10 mai.

Phylloxera (Remède contre le). Galland, Montmirail (Drôme). B. 136957, du 28 mai.

Phylloxera. Nouveau système de destruction. Gatoux, Abbeville (Somme). B. 137578, du 5 juillet. Addition du 12 octobre.

Phylloxera. Moyen de le détruire, Merckens, chez le sieur Becker, rue Esquermoise, 9, Lille (Nord). B. R. 137508, du 2 juillet.

Phylloxera. Procédé de destruction. Baurac, Grand-Brassac (Dordogne). B. 137962, du 29 juillet. Addition du 24 novembre.

Phylloxera. Procédé de destruction. Morin, Chaillerette (Charente-Inférieure). B. 188516, du 2 septembre.

Phylloxera. Préservatif. Laborde, Pauthan (Hérault). B. 138813, du 23 septembre.

Phylloxera (Remède contre le). Mariani, Ajaccio (Corse). B. 139082. du 11 octobre.

Phylloxera. Appareil dit *Vulcanisateur antiphylloxérique* ou chalumeau portatif, à grand jet de flamme. Faucon et Miquel, à Narbonne (Aude). B. 139172, du 27 septembre.

Phylloxera et insectes nuisibles. Leur destruction perfectionnée. Etienbled, représenté par Barrault. B. 138863, du 25 septembre.

Phylloxera. Nouveau produit insecticide, antiphylloxérique. Bonnaure, représenté par Desnos. B. 139051, du 8 octobre.

Pierre ou marbre artificiel. Perfectionnements dans la fabrication. Hoopes, représenté par Guy. B. 135218, du 23 février.

Pierres factices, pour constructions, pavages, etc. Junquet, rue Saint-Macaire, 28. B. 135368, du 8 mars.

Pierres imperméables et pierres de moulage. Leur production. Van Berkel, représenté par Bauer et Comp. B. 138375, du 21 août.

Pierres artificielles. Procédé de fabrication et de leur composition. Richter, représenté par Rombi. B. 139106, du 12 octobre.

Pierre lithographique (Procédé pour faire la). Un fond de dessins kaléidoscopiques par le contraste des acides. Davin, avenue de la Gare, 23, à Nice (Alpes-Maritimes). B. 139303, du 2 octobre.

Pierres siliceuses. Procédé perfectionné pour le durcissement et la coloration des grès, etc. Moreing, représenté par Mennons jeune. B. anglais 139427, du 2 novembre.

Pierres factices (Genre de) pour bijouterie, et appli-

cations diverses. Grossiord, représenté par Desnos. B. 139801, du 20 novembre.

Pierres. Décoration des pierres fines ou imitations des pierres fines, par la peinture au vernis et les émaux polychromes vitrifiables, et procédé permettant de faire subir auxdites pierres, sans les altérer, des températures élevées que nécessite la vitrification des émaux. Cottin, représenté par Mathieu, à Paris, rue Saint-Jean, 10. B. 140408, du 30 décembre.

Pile. Élément de pile perfectionné, dit *Élément permanent*. Marcus, représenté par Desnos. B. 137519, du 29 juin.

Pile électrique. Nouveau système. Hayet, avenue des Batignolles, 18, à Saint-Ouen (Seine). B. 134832, du 31 janvier.

Piles électriques. Perfectionnements dans la composition, la préparation et la régénération des liquides employés dans les). Reynier, à Paris, rue des Vosges, 19. B. 136100, du 13 avril.

Pile électrique à grande intensité et à longue durée. De Zinovieff, représenté par Armengaud jeune. B. 135696, du 20 mars.

Piles électriques. Perfectionnements. Coad, représenté par Dufrené. B. 137563, du 2 juillet.

Pile électrique à courant constant, et à forte intensité. Azapis frères, représentés par Albert Cahen. B. 137836, du 19 juillet. Addition du 23 août.

Piles électriques. Perfectionnements aux piles à consommation de charbon, de coke ou autre matière combustible. Jablochkooff, représenté par Armengaud jeune. B. 138696 du 14 septembre.

Piles électriques. Perfectionnements apportés. Desruelles, représenté par Armengaud aîné. B. 139506, du 5 novembre.

Piles électriques à déchargement automatique (Genre de). D'Arsonval et Carpentier, représentés par Armengaud jeune. B. 135651, du 18 mars.

Piles thermo-électriques. Perfectionnements. Carpentier, représenté par Armengaud jeune. B. 136060, du 10 avril. Addition des 1er et 31 mai.

Piles à vases poreux rectangulaires, et cuve galvanique constante, à un seul liquide excitateur. Michaud, à Paris, Avenue du Maine, 10. B. 136238, du 12 avril.

Piles voltaïques. Perfectionnements. Partz, représenté par Thirion. B. 136204, du 19 avril.

Piles voltaïques à électrodes négatifs au charbon. Perfectionnements mécaniques. Partz, représenté par Thirion. B. 136281, du 22 avril.

Pile voltaïque (Système de). Partz, représenté par Thirion. B. 136946, du 28 mai.

Pipe hygiénique. Appareil pour fumer le tabac sous toutes les formes, ou des plantes aromatiques ou médicinales. Berrens, représenté par Armengaud aîné. B. 138448, du 28 août.

Plaques photographiques. Mode d'application d'un enduit gélatineux, résineux ou analogue. Eastman, représenté par Thirion. B. 134677, du 21 janvier.

Plaques lumineuses, destinées à guider dans l'obscurité. Godefroy, à la Chapelle-Saint-Mesmin (Loiret). B. 135123, du 18 février.

Plaques lumineuses indicatrices. Thivollet, représenté par Bachelu. B. 135407, du 25 février.

Platinage direct du fer, de la fonte, du cuivre, et autres métaux polis, bruts ou recouverts d'émail. Ward, représenté par Barrault. B. 135630, du 17 mars.

Plumes. Coloration par réserves. Villeminot, représenté par Armengaud jeune. B. 138261, du 14 août.

Plumes. Procédé de décoloration et de blanchiment pour toutes sortes de plumes d'autruche, et notamment les plumes d'autruche, dites *plumes plombées*. Picaut, représenté par Hebré. B, 140333, du 24 décembre.

Pôle de pile à condensateur métallique. Warnon, à Paris, rue de la Folie-Méricourt, 25. B. 138790, du 20 septembre.

Pommade Vrilliac. Produit nouveau. Vrilliac, représenté par Desnos. B. 138485, du 30 août.

Poudre à canon. Procédé de perfectionnement. Stahl, représenté par Brandon. B. 138284, du 17 août.

Poussières de plâtre, de cuivre, de charbon, etc. Nouveau mode d'application en hygiène. Burq, demeurant à Paris, rue des Chanaleilles, 9. B. 134576, du 15 janvier.

Préservatif destiné à la conservation des peaux en poil, en laine, en plume, brutes ou préparées. Baudet, à Paris, rue Saint-Victor, 90. B. 136739, du 19 mai.

Presse continue relative, applicable à la fabrication de l'acide stéarique. Morane et Droux, représentés par Azire, à Paris, rue Monge, 103. B. 137412, du 23 juin.

Présures. Fabrication des présures, dites *Présures de Bourgogne*. Gazagne, rue Amiral-Roussin, 11, à Dijon (Côte-d'Or). B. 135659, du 22 mars.

Présure liquide. Procédés d'épuration, de clarification et de filtration. Francis Cavallier et Comp. (Société). B. 137605, du 5 juillet.

Principes gélatineux et et mucilagineux des végétaux. Nouvelle fabrication et application. Frezon-Dumont, représenté par le sieur Frumence Frezon, route de Versailles, à Billancourt (Seine). B. 139423, du 2 novembre.

Procédé gommo-photographique. Collache, représenté par Meresse. B. 134804, du 29 janvier.

Procédé de la production de ferrocyanure de potassium, ammoniaque, goudron et gaz de matières azotées. Richters, représenté par Brandon. B. 138786, du 20 septembre.

Produit alimentaire hygiénique, et boîte servant à le renfermer. Lambert et Huyler, représentés par Desnos. B. 139548, du 9 novembre.

Produits explosibles et autres. Genre de caisse pour leur transport Paris, représenté par Desnos. B. 136377, du 27 avril.

Produits réfractaires en magnésie. Procédé pour leur fabrication. Clamond, représenté par Armengaud jeune. B. 139053, du 8 octobre.

Produit nouveau agglutinant pour l'industrie. Claudon, Paris, place Jussieu, 1. B. 140409, du 30 décembre.

Protéine. Procédé servant à la séparation du protéine du suc dilué de la pomme de terre, par l'addition d'une solution acide de dextrine. Kette, représenté par Brandon. B. 135207, du 23 février.

Pulpe à fabriquer le papier. Perfectionnements dans son épuration et dans les appareils qui y sont employés. Tidcombe, représenté par Tavernier. B. 138252, du 14 août.

Pulpe de bois et autres analogues. Perfectionnements dans la fabrication. Chase, représenté par Desnos. B. 139376, du 28 octobre.

Punaises. Nouveau produit industriel destiné à leur destruction. Lerain, rue aux Patissiers, 1, Pont-Audemer (Eure). B. 134435, du 9 janvier.

Punaises. Liquide dit *Dortuodo*, destiné à leur destruction. Piloche, rue des Fleurs, 61, Roubaix (Nord). B. 136804, du 25 mai.

Pulvérisation du plomb, à l'aide de la vapeur surchauffée ou de l'air surchauffé. Legrand et Dubernard à Saint-André-lez-Lille (Nord). B. 134825, du 30 janvier.

Pulvérisation des minerais et autres substances, méthodes, procédés et appareils. Luckenbach et Comp., représentés par Desnos. B. 140340, du 23 décembre.

Purgateur de la nicotine se produisant dans les pipes des fumeurs. Palis, rue Duffour-Dubergier, n. 9, Bordeaux (Gironde). B. 136705, du 20 mai. Addition du 25 octobre.

Pyrite coupant et gravant le verre montée sur bois ou autres métaux, dit *Adamas graphein*. Bazerque, chemin Saint-Léonard, 47, Angers (Maine-et-Loire. B. 136430, du 1er mai.

Pyrophore insecticide. Bourbon (Dlle), représentée par le sieur Loutret, route de Prades, 1, Perpignan (Pyrénées-Orientales). B. 139864, du 25 novembre.

R

Rafraîchissoirs. Nœhring, représenté par la Société Matray-Schmittbuls et Comp., à Paris, boulevard Henri IV, 31. B. 140382, du 28 décembre.

Réactif servant d'épreuve pour reconnaître les vins et les vinaigres falsifiés. Lefèvre et Ursy, élisant domicile chez Val, rue du Chandon, à Tulle (Corrèze). B. 135542, du 24 février.

Réactif chimique, solidifiant et désinfectant. Piton du Gault, représenté par Demagny, rue de Billancourt, 36, à Boulogne-sur-Seine (Seine). B. 139333, du 26 octobre. Addition du 11 novembre.

Recuit. Procédé de recuit industriel dit *pyrométrique spectral*, pour le recuit des fils en général, d'or, d'argent, des métaux blancs, etc.. et des métaux laminés à de faibles épaisseurs. Le Chesne et Clément, représentés par Bletry frères. B. 136059, du 10 avril.

Réflecteur à la lumière phosphorescente dit *Réflecteur magique*. Astel, représenté par Armengaud jeune. B. 136027, du 9 avril. Addition du 22 octobre.

Réfrigérant (Système de). North, représenté par Desnos. B. 136671, du 14 mai.

Réfrigération (Système de) de l'air des salles de spectacle, etc. Rousseau, représenté par Hamot, boulevard Sébastopol, 113. B. 136840, du 24 mai. Addition du 28 août.

Régénération des électrolytes de pile à base de soude et de potasse caustique. Reynier, représenté par Barrault. B. 138607, du 7 septembre.

Réglage synchronique des horloges par l'électricité. Lund, représenté par Armengaud jeune. B. 134980, du 10 février.

Régulateur de la lumière électrique. Système perfectionné. Barton, représenté par Armengaud jeune. B. 134493, du 9 janvier.

Régulateur de lumière électrique. Mandon, faubourg Boucherie, 9, à Limoges (Haute-Vienne). B. 136127, du 16 avril. Addition du 26 novembre.

Régulateur automatique de la pression du gaz d'éclairage ou de tout autre fluide liquide ou gazeux. Morin et Jouannin, représentés par Desnos. B. 136255, du 21 avril.

Régulateur électrique. Denis-Fouillet, à Villefranche (Rhône). B. 137640, du 9 juillet.

Régulateur de lumière électrique. Berjot, représenté par Armengaud aîné. B. 139298, du 23 octobre.

Régulateur pour lampes électriques. Perfectionnement. Guest, représenté par Desnos. B. 137911, du 23 juillet.

Régulateur à gaz (Systéme de). Siry-Lizars et Comp. (Société), représentée par Desnos. B. 139434, du 2 novembre.

Régulateur de lumière électrique. Solignac et Comp., représentés par Desnos. B. 139701, du 17 novembre.

Régulateur à gaz. Perfectionnements. Cowan, représenté par Armengaud jeune. B. 140448, du 31 décembre.

Reproduction des écritures, dessins et impressions. Perfectionnements dans les procédés. Jefferies, représenté par Sautter. B. anglais 135196, du 21 février. Addition du 22 mars.

Reproduction (Procédé de) en exemplaires multiples des écritures et dessins tracés à l'encre d'aniline, dit *Anilinographe*. Dautricourt, représenté par Bauer et Comp. B. 136591, du 10 mai.

Roches bitumineuses. Leur traitement pour en extraire les huiles et le bitume. B. 138124, du 6 août.

Roches asphaltiques pauvres. Procédé d'enrichissement. Anselmier, représenté par Dumas. B. 139642, du 15 novembre.

S

Saccharates (Système de traitement des) de chaux et autres liquides difficiles à saturer. par un appareil spécial et au moyen de l'acide carbonique sous pression. Nagel et Mehrle, représentés par Barrault. B. 138994, du 4 octobre.

Saccharate de strontiane. Procédé pour l'obtenir en traitant les mélasses et sirops par l'hydrate de strontiane. Rickès, Huntze et Frohwein, représentés par Barrault. B. 139758, du 20 novembre.

Saccharate de strontiane bibasique. Perfectionnements au procédé d'extraction du sucre de la mélasse et d'autres substances saccharifères, par la préparation de $C^{12}H^{22}O^{11} + 2\,SrO$ ainsi que des appareils employés dans ce procédé. Dessaues, Actien. Zucker, Raffinerie, représentés par Barrault. B. 140229, du 20 octobre.

Sang des animaux de boucherie. Perfectionnements apportés en vue de le rendre propre aux applications industrielles. Bernadot et Cassard, représentés par Barrault. B. 138845, du 24 septembre.

Savon. Perfectionnements dans sa fabrication. Jeyes, représenté par Sautter. B. 134514, du 12 janvier.

Savons. Perfectionnements dans lenr fabrication. Sirandré. représenté par Le Blanc et Pagès. B. 134959, du 9 février.

Savon. Nouveau genre de savon dur ou mou, dit *Savon de Barnangen*. Holmstrœm, représenté par Armengaud jeune. B. 135508, du 10 mars.

Savon désinfectant et antiputride. Bredaël, élisant domicile chez Breda, rue Nationale, 91, à Lille (Nord). B. 136169, du 19 avril.

Savon à dégraisser. Bonnet, à Souillac (Lot). B. 136242, du 20 avril.

Savon chloreux. Sa fabrication. Bertin, allées du Prado, 32, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 137134, du 8 juin.

Savons. Perfectionnements dans leur fabrication. Combret, représenté par Albert Cahen. B. 139375, du 28 octobre. Addition du 30 décembre.

Savons et huiles à nettoyer et à graisser. Moyens industriels. Perfectionnements de les produire. Claudon, à Paris, place Jussieu, 1. B. 139656, du 16 novembre.

Savons. Nouvelle composition de pâte saponnière pouvant entrer dans la fabrication de tous les savons.

Blanlœuil et Achaume, quai du Port, 6, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139774, du 22 novembre.

Savon. Préparation d'un savon spécial, dit *Savon lessiveur*. Millaud et Bouzon, demeurant rue Consolat, 116, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139775, du 23 novembre.

Savons perforés. Borie, représenté par Paul Borie, à Paris, rue Lafayette, 93. B. 140393, du 29 décembre.

Scories phosphoreuses. Leur traitement en vue de leur utilisation. Thomas, représenté par Sautter. B. 134961, du 9 février.

Sciure de bois et autres déchets (Application de) agglomérés à l'aide des huiles oxydées ou du tannate de gélatine, pour la fabrication de matières premières, pouvant remplacer le cuir et le carton, et produits similaires, dans tous leurs usages. Lyon-Alemand, représenté par Blétry frères. B. 135446, du 8 mars.

Sel aromatique pour la table et la cuisine. Mougin, représenté par Armengaud jeune. B. 136029, du 9 avril.

Sel chimique hygiénique, désinfecteur des fosses d'aisances, urinoirs, cabinets d'aisances, chambres mortuaires, etc. Gilbert, à Paris, rue Petit, 72. B. 136363, du 27 avril.

Sels ammoniacaux. Méthode perfectionnée de fabrication. Rousseau, rue Saint-Denis, 28, à Courbevoie (Seine). B. 138303, du 18 août.

Sels ou métaux alcalins. Perfectionnements dans le traitement à haute température. Faure, représenté par Casalonga. B. 139188, du 15 octobre.

Sérum du sang. Perfectionnements apportés aux appareils d'extraction. Bernadot et Cassard, représentés par Armengaud jeune. B. 139196, du 16 octobre.

Signaux électriques rendant impossible toute rencontre de trains sur les chemins de fer à voie unique. Lescot, représenté par Armengaud aîné. B. 135424, du 6 mars. Addition du 18 mars.

Silicates. Perfectionnements apportés dans l'application des silicates à la peinture. Truchart, représenté par Armengaud aîné. B. 136086, du 13 avril.

Silicates alcalins et métalliques. Leur emploi pour préserver les métaux, fer, fonte, cuivre, etc., contre l'oxydation. Ward, représenté par Barrault. B. 135632, du 17 mars.

Simili-diamant à pointe découverte. Fabrication perfectionnée. Foulbœuf, représenté par Armengaud jeune. B. 134969, du 9 février.

Siphon pouvant, sans aspiration, servir au transvasement de toutes sortes de liquides. Lampre, rue des Novards, 9, à Toulouse (Haute-Garonne). B. 139676, du 18 novembre.

Sirop indien, dit *l'Ambelanine*. Serré, à Paris, rue Mouffetard, 139. B. 138478, du 23 août.

Sirop à base de mandarine. Mecé frères, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie). B. 136261, du 8 avril.

Soies. Produit pour les charger et mordant pour laines et cotons. Fournereau, Colas et Brémond, représentés par Brocard. B. 134754, du 22 janvier.

Son. Appareil pour mesurer sa vitesse, au point de vue militaire. Du Nord, représenté par Casalonga. B. 138729, du 16 septembre.

Solutions alcalines. Système de purification. Carey, Gaskell et Hurter, représentés par Dumas. B. 134617, du 17 janvier.

Soude à l'ammoniaque. Sa fabrication. Hennebutte, représenté par Armengaud jeune. B. 135717, du 22 mars.

Soude à l'ammoniaque. Perfectionnements dans la fabrication. Pechiney et Comp., représentés par Reboul, à Salindres (Gard). B. 135733, du 29 mars.

Soude. Divers perfectionnements dans la fabrication de la soude, par le procédé dit à *l'ammoniaque*. Pechiney et Comp., représentés par Reboul, à Salindres (Gard). B. 135977, du 9 avril.

Soude et potasse brute. Perfectionnements au procédé Leblanc. Faucheux, à Paris, rue Crozatier, 22. B. 139300, du 16 juin.

Soudure (Mode de). Pour le soudage des fers et aciers. Legrain, à Hasnon (Nord). B. 138216, du 13 août.

Soufre. Perfectionnements dans l'appareil à brûler le soufre ou les matières qui en contiennent, et dans l'application et l'emploi de la chaleur développée. Glower, représenté par Barrault. B. 135668, du 19 mars.

Soufre sublimé. Sa fabrication économique. Ducasse, rue des Lauriers, 3, à Bordeaux (Gironde). B. 137098, du 9 juin.

Soufre. Procédé servant à imprégner la laine et autres matières fibreuses ou les étoffes qui en sont fabriquées de soufre finement réparti, pour les besoins thérapeutiques. Werner, représenté par Le Blanc et Pagès. B. 138123, du 6 août.

Soupes instantanées. Produit alimentaire nouveau en tablettes. Moyens de l'obtenir. Pesier, à Valenciennes (Nord), B. 139796, du 10 novembre.

Spiro-brûleur électrique. Douay, représenté par Barrault. B. 138271, du 16 août.

Spiritueux. Nouveau procédé de détermination de la richesse alcoolique. Salleron, à Paris, rue Pavée, 24, B. 137157, du 9 juin.

Statues. Perfectionnements dans les procédés pour conserver, fortifier ou embellir les statues de plâtre, des moules en pierres naturelles ou artificielles. Applicables pour les peintures murales. West-Macott, représenté par Merlin-Boffard. B. anglais 135665, du 19 mars.

Stéarines ou nouveau genre de papiers, cartons, etc., pour dessins. Junker, représenté par Barrault. B. 137979, du 27 juillet.

Substances alimentaires. Procédé perfectionné de traitement antiseptique des tissus de coton ou autres matières destinées à les envelopper. Polak, représenté par Albert Cahen. B. 134622, du 17 janvier.

Substances alimentaires. Perfectionnements dans leur préservation. Wilkins et Pope, représentés par Brandon. B. 135342, du 2 mars.

Substance céramique nouvelle, propre à la fabrication des produits réfractaires et autres. Mouvet, représenté par Girard, à Paris, rue du Faubourg-Saint-Martin, 145. B. 136918, du 27 mai.

Substances explosives. Nobel, représenté par Armengaud aîné. B. 134489, du 9 janvier.

Substances ou composés explosifs. Perfectionnement dans la fabrication. Tschirner, représenté par Desnos. B. 134845, du 31 janvier.

Substances réfractaires. Procédé de fabrication et de creusets, cornues, etc. Bollinger, représenté par Dumas. B. 138361, du 21 août.

Substance explosible, dite *torcite*. Composition et préparation. Lewin, représenté par Armengaud aîné. B. 139714, du 18 novembre. Addition du 14 décembre.

Substances explosibles. Procédé perfectionné pour leur production. Hellhoff et Gruson, représentés par Dumas. B. 137644, du 7 juillet.

Sucrate de strontiane. Procédé pour sa fabrication dans

les mélasses et les sirops. Scheibler, représenté par Desnos. B. 139286, du 22 octobre.

Sucre. Perfectionnements dans la fabrication ou le raffinage. Newlands, représenté par Barrault. B. 134555, du 24 janvier.

Sucre. Modification au travail du raffinage. Commerson, rue Rostan, à Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 134611, du 20 janvier.

Sucre. Nouveau moyen de l'extraire des betteraves. Trouillard et Knab, à Paris, rue de Laval, 12. B. 134720, du 24 janvier.

Sucre. Perfectionnements dans sa fabrication. Liebermann, représenté par Dumas. B. 134823, du 30 janvier.

Sucre. Procédé combiné de carbonatation pour la fabrication du sucre de betteraves et de cannes. Zender et Comp., et Kettler, représentés par Brandon. B. 135444, du 8 mars.

Sucre. Perfectionnement dans la fabrication du sucre, des sirops sucrés, et dans les appareils employés à cet effet. Mac-Eachran, représenté par Barrault. B. 136819, du 22 mai.

Sucre de betteraves. Perfectionnements dans sa fabrication, et dans celle d'autres substances, ainsi que de la mélasse. Schott, représenté par Casalonga. B. 1372?4, du 12 juin.

Sucre. Procédé et appareil propres à l'extraction du sucre contenu dans les matières saccharines de tous genres. Niewerth, représenté par Dumas. B. 137909, du 23 juillet.

Sucre préparé, moulé en petit bloc, lequel mis dans un verre d'eau donne instantanément une boisson sucrée, aromatisée et gazeuse. Bouchardy et Gerbeaud, représentés par Delorme, rue Saint-Louis, 14, à Saint-Etienne (Loire). B. 138677, du 13 septembre.

Sucre. Procédé pour enlever au sucre de betteraves son mauvais goût et ses odeurs particulières. Hagemann, représenté par Gudmann. B. 138747, du 17 décembre.

Sucre candi. Perfectionnements dans sa fabrication. Pitmann, représenté par Armengaud jeune. B. 139097, du 11 octobre.

Sucre. Nouvelle méthode de fabrication et de raffinage du sucre, provenant de produits contenant de la glucose. Manoury, représenté par Dumas. B. 139580, du 10 novembre.

Sucre. Procédé d'extraction de la chaux du sucre, Drucker et Steffen, représentés par Brandon. B. 139919, du 30 novembre.

Sucre. Perfectionnements dans la fabrication et la concentration des mélasses. De La Vega et d'Oliveira, représentés par Armengaud jeune. B. 140009, du 6 décembre.

Sucre. Emploi des sels de fer et d'acide carbonique, dans la fabrication et le raffinage du sucre. Tanneveau, représenté par Casalonga. B. 140060, du 6 novembre.

Sucres. Perfectionnement dans la fabrication. Brissoneau frères et Comp., représentés par Armengaud aîné. B. 140380, du 28 décembre.

Suif artificiel. Perfectionnement dans la fabrication. De La Vega, représenté par Armengaud jeune. B. 140010, du 6 décembre.

Sulfates de soude et de potasse. Perfectionnements dans les appareils et agencements pour leur fabrication. Hargreaves et Robinson, représentés par Brandon. B. 134862, du 2 février.

Sulfates de soude et de potasse. Perfectionnement dans la fabrication. Hargreaves et Robinson, représentés par Brandon. B. 139612, du 12 novembre.

Sulfates. Perfectionnements dans leur fabrication et dans les appareils employés à cette fabrication. Hargreaves et Robinson, représentés par Brandon. B. 138329, du 19 août.

Sulfate d'ammoniaque. Perfectionnements dans la fabrication. Young, représenté par Barrault. B. 138845, du 24 septembre.

Sulfate de potasse. Méthode de dosage à 2 grammes, pour les vins. Trapé et Melliés, rue des Balances, 32, à Toulouse (Haute-Garonne). B. 138517, du 2 septembre.

Sulfate de cobalt. Sa fabrication industrielle, et ses applications. Cayre, représenté par Armengaud jeune. B. 139033, du 7 octobre.

Sulfocyanures et ferrocyanures. Procédés et appareils pour leur fabrication. Ury de Gunzburg et Tcherniac, boulevard Maillot, 118, à Neuilly (Seine). B. 140327, du 24 décembre.

Sulfure de carbone et ses composés. Son emploi comme générateur de force motrice. Appareils destinés à son utilisation. Colwell, représenté par Desnos. B. 134724, du 24 janvier.

Sulfure de carbone. Perfectionnements dans les appareils destinés à le fabriquer. Geraud, représenté par Casalonga. B. 139379, du 28 octobre.

Suppression totale des vapeurs acides à la sortie des chambres de plomb. Toché fils, représenté par Drausard, à Paris, rue de la Tour-d'Auvergne, 13. B. 137655, du 5 mai.

Système téléphonique ou télégraphique, fondé sur l'emploi de diffuseurs, pour déterminer le mouvement électrique dans des circuits ouverts. Herz, représenté par Armengaud jeune. B. 137803, du 13 juillet.

Tabac. Perfectionnements dans la fabrication du tabac comprimé et dans les appareils servant à cette fabrication. Lindsley, représenté par Desnos. B. 140338, du 24 décembre.

Tablettes de bouillon hygiénique et sanitaire. Rédarès et Lautier, boulevard de la Madeleine, 149, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 138906, du 30 septembre.

Tan. Procédé permettant d'employer comme combustible opérant la fusion des minerais de fer, simultanément avec le coke, le tan qui a servi à la préparation des cuirs. Honnay, représenté par Barrault. B. 139897, du 29 novembre.

Tannage des peaux. Nouveau procédé ayant pour but de les tanner plus rapidement et de les rendre plus denses. Ballatschano et Trenk, représentés par Casalonga. B. 134714, du 23 janvier. Addition du 28 avril.

Tannage des peaux. Nouvelle matière propre à tanner et conserver les peaux. Lacroix et Beller, Paris, rue de Sully, 1. B. 135867, du 1er avril. Addition du 14 avril.

Tannage des peaux. Perfectionnements. Grant (Baron), représenté par Dumas. B. 135906, du 3 avril.

Tannage des peaux. Système accéléré à base végétale. Dalla Zonca, représenté par Desnos. B. 137570, du 2 juillet. Addition du 16 juillet.

Tannage des peaux et cuirs. Perfectionnement Vedova, représenté par Sautter. B. anglais, n. 138400, du 25 août.

Tannage (Nouveau système de) et de fabrication de peaux de chèvres. Jullien (les sieurs), boulevard National, 386, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139500, du 29 septembre.

Tannin. Nouveau procédé d'extraction. Gondolo, représenté par Tavernier. B. 136046, du 10 avril. Addition du 2 juin.

Tannin. Nouveau procédé de fabrication sous forme d'aiguilles cristallines. Société dite (Vorm E. Schering), représentée par Desnos. B. 135712, du 22 mars.

Tannin. Nouvelle application des résidus provenant des extraits de tannin. Frezon-Dumont, représenté par le sieur Frezon, route de Versailles, 39, Billancourt (Seine). B. 138881, du 24 septembre.

Tartrate (Bi) de potasse. Perfectionnements dans sa fabrication. Laur, représenté par Armengaud aîné. B. 135354, du 3 mars.

Teinture du coton. Perfectionnements dans les procédés. Gastell, représenté par Sautter. B. 135215, du 23 février.

Teinture en bleu solide grand teint pour matières végétales et animales. Delamare-Debbutteville fils et Richard, rue Cuvier, 13. Rouen (Seine-Inférieure). B. 136833, du 24 mai. Addition du 9 juillet.

Teinture en noir des fils et tissus de laine, coton, ou laine, et coton mélangés. Nouveau procédé. Clare, représenté par Desnos. B. 136843, du 24 mai.

Teinture en noir de tous les fils et tissus, par l'application de dissolutions métalliques azotées ou azotiques. Rave, représenté par Desnos. B. 137795, du 13 juillet.

Teinture. Nouveau procédé. Gantzer, quai National, 33, Puteaux (Seine). B. 138473, du 30 août.

Teinture. Procédé de teinture du pantalon garance pour la troupe, au moyen de l'alizarine artificielle. Ehkrich, avenue de Neuilly, 153 (Neuilly-Seine). B. 138691, du 14 septembre.

Teinture en bleu indestructible (Procédé de). Couvreur, rue des Augustins, 7, Lille (Nord). B. 139009, du 7 octobre.

Teinture en noir du cuir tanné. Nouvelle méthode. Sorensen, représenté par Armengaud aîné. B. 139088, du 11 octobre.

Teinture à sec par les benzines. Armengaud et Berton, rue Notre-Dame-de-Nazareth, 50. B. 140423, du 29 décembre.

Teinture ou coloration de toutes espèces de bois, de plâtre, du cuir et autres matières poreuses. Thimm, représenté par Desnos. B. 140444, du 31 décembre.

Télégraphe imprimeur. De Sourdeval, représenté par Desnos. B. 135311, du 28 février. Additions des 17 février et 17 décembre.

Télégraphes à signaux électriques et dans leurs indicateurs visuels. Pond, représenté par Desnos. B. 138612, du 7 septembre.

Télégraphie. Perfectionnements par des courants induits et pour établir des communications par l'électricité. Lugo, représenté par Bonneville. B. 140016, du 7 décembre.

Télégraphie électro-dynamique. Perfectionnement Lugo, représenté par Sautter. B. 140264, du 21 décembre.

Téléphones. Améliorations apportées. Brumao, représenté par Évêque, Paris, rue de l'Hôtel-de-Ville, 2. B. 134734, du 26 janvier.

Téléphone nouveau. Louis Maiche, représenté par le sieur Baranger, rue Bergère, 11, au Mans (Sarthe). B. 135873, du 2 avril.

Téléphone. Système de poste téléphonique, et appareils employés à cet effet. Ader, représenté par Barrault. B. 135667, du 19 mars. Addition du 23 août.

Téléphones. Perfectionnements aux appareils téléphoniques. Lartigue, représenté par Desnos. B. 136420, du 29 avril.

Téléphone. Appareil téléphonique perfectionné. Klemm Marx et Kayser, représentés par Bauer et Comp. B. 136593, du 10 mai.

Téléphone (Système de) à électro-aimant. Dunand et Chevrant, représentés par Schlienger, Paris, rue d'Antin, 3. B. 136812, du 22 mai.

Téléphones. Nouveau système téléphonique. Herz, représenté par Armengaud jeune. B. 137172, du 9 juin.

Téléphones ou télégraphes. Perfectionnements apportés aux transmetteurs et aux récepteurs pour téléphones ou télégraphes à son articulé Lockwood et Bartlett, représentés par Leblanc et Pagès. B. 137258 et 137259, du 15 juin.

Téléphones à source électrique. Perfectionnements. Bourcin, représenté par Baudé, Paris, avenue de Villiers, 55. B. 137473, du 26 juin.

Téléphones. Perfectionnements. De Notlbeck, représenté par Sautter. B. 139755, du 20 novembre.

Téléphones Perfectionnements aux téléphones parlants magnéto-électriques. Rosseiti, représenté par Bonneville. B. 140015, du 7 décembre.

Téléphones. Perfectionnements dans les appareils et les dispositions pour l'usage des téléphones et des microphones. Crossley, représenté par Dufrené. B. 140017, du 7 décembre.

Téléphonie à grande distance. Perfectionnements des lignes télégraphiques Cros et Carpentier, Paris, rue Delambre, 20. B. 139684, du 17 novembre.

Téléphonographe ou portevoix perfectionné. Klinkerfues, représenté par Gudmann. B. 135067, du 14 février.

Télescope électrique, pouvant être utilisé pour la transmission de la lumière à distance. Bento de Louza. Carqueja jeune, représenté par Mathieu. B. 140412, du 30 décembre.

Térébenthine brute ou gemme. Obtention à l'état liquide. Leloup, représenté par Dumas. B. 135339, du 2 mars.

Thermomètre (Système de) à maxima et minima. Gresly, représenté par Desnos. B. 135454, du 8 mars.

Thermomètres. Perfectionnements Clerget, représenté par Tavernier. B. 138624, du 8 septembre.

Thermomètre (Genre de) dit *Alcoométrique* Chevallier. (dame), représentée par Dumas. B. 140232, du 20 décembre.

Thyrotherme ou nouveau procédé de fabrication de fromage de Brie Renard, représenté par Cravoisier, Melun (Seine-et-Marne). B. 134756, du 26 janvier.

Thermomètre métallique plus spécialement applicable aux observations médicales, chirurgicales et vétérinaires. Mathieu fils et Tremeschini (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 139182, du 15 octobre.

Thermomètre avertisseur ayant pour but de signaler des températures maxima fixes ou variables. Druelle, représenté par Dufréné. B. 139586, du 11 novembre. Addition du 27 décembre.

Thermomètre et baromètre perfectionnés à échelle électrique. Koch et Eichhorn, représentés par Desnos. B. 139662, du 16 novembre.

Tissu moire nouveau. Leclercq-Letombe, représenté par Binet, place Sébastopol, 2, Tourcoing (Nord). B. 135033, du 16 février.

Tissu nouveau. Mode de traitement. Hartman, représenté par Armengaud jeune. B. 135081, du 14 février.

Tissus imperméables. Nouveau procédé de fabrication.

Compagnie pour la fabrication des tissus imperméables représentée par Thirion. B. 136329, du 24 avril.

Tissus et autres articles. Composition et procédé permettant de les rendre imperméables et inattaquables par les insectes. Lamb, représenté par Desnos. B. 137844, du 19 juillet.

Tissu nouveau devant servir pour rideaux. Boudeville et Blondiaux fils, Saint-Quentin (Aisne). B. 138297, du 19 août.

Tissu décoratif nouveau. Imbs, représenté par Desnos. B. 138942, du 1er octobre.

Toiles caoutchoutées. Perfectionnements dans la fabrication. Roger, représenté par Thirion. B. 136720, du 18 mai.

Toiles cirées. Perfectionnements dans la fabrication. Leake, représenté par Sautter. B. anglais, 140019, du 7 décembre.

Toile-cuir. Produit nouveau. Anduze, représenté par Desnos. B. 138126, du 6 août.

Transmission (Système de) électro-autographique rapide André, représenté par Dumas. B. 140117, du 13 décembre.

Trempe des fers, fontes et aciers. Perfectionnements. Dirr, représenté par Armengaud aîné. B. 139658, du 16 novembre.

Trocart. Injecteur sous-cortical, gradué, applicable au traitement des vignes phylloxérées. Mandon, représenté par Casalonga. B. 137434, du 24 juin.

Tripolithe. Composition pour remplacer le plâtre ou gypse pour les objets plastiques. De Schenk frères, représentés par Armengaud aîné. B. 134935, du 6 février.

U

Utilisation des chaleurs perdues des ateliers métallurgiques à la fabrication du sel raffiné. Braconnier, rue de la Monnaie, 5, Nancy (Meurthe-et-Moselle). B. 135661, du 22 mars.

Utilisation des résidus de pyrite. Rosenthal, élisant domicile au Grand-Hôtel, rue de la Gare, Lille (Nord). B. 137274, du 19 juin.

Utilisation des Pouzzolanes naturelles ou artificielles des scories et machefer ou escarbilles, provenant de la combusion de la houille ou autres combustibles minéraux à la fabrication des matériaux de constructions. Carvès, place Mi-Carême, 4, Saint-Etienne (Loire). B. 137365, du 23 juin.

Utilisation de la chaleur latente des vapeurs (Nouvelle méthode d'). Handriek, représenté par Dumas. B. 137971, du 27 juillet.

Utilisation des résidus de lessives des savonniers pour la fabrication des moëllons, pierres factices par agglomération, destinés aux divers usages de maçonnerie. Riboulet, grand chemin d'Ain, 175, Marseille (Bouches-du-Rhône). B. 139430, du 27 octobre.

V

Vanilline. Procédé pour sa fabrication, au moyen de l'engénol et plus particulièrement de l'engénol acétique. Meissner, représenté par Brandon. B. 137323, du 17 juin.

Vases poreux. Moyen d'obtenir et fabriquer des vases poreux quasi prismatiques, profonds, en papier, tissus, peaux, membranes ou autres septums souples ; applicables aux piles électriques, aux appareils de diffusion et d'osmose, aux opérations de dialyse et d'électrolyse, etc. Reynier, représenté par Desnos. B. 135118, du 17 février. Additions des 4 et 7 septembre.

Verdissage des légumes. Lebaigue, Paris, rue Vieille-du-Temple, 117. B. 137331, du 18 juin.

Verre. Modification des surfaces siliceuses par une nouvelle combinaison de l'acide fluorhydrique, permettant d'obtenir régulièrement la granulation du verre. Bitterlin fils, Paris, rue de l'Université, 127. B. 134670, du 21 janvier.

Végétaux. Application de vases poreux pour l'administration à ces derniers de divers remèdes. Varenne, représenté par Lepinette et Rabilloud, avenue de Saxe, 66, Lyon. B. 138614, du 6 septembre.

Verre. Système perfectionné de fabrication des objets en verre recuits, trempés et renforcés. Siemens, représenté par Dumas. B. 134719, du 24 janvier.

Verre. Perfectionnements apportés à la fabrication du verre et des glaces. Charles Desnos, représenté par Auguste Desnos. B. 134813, du 30 janvier.

Verre. Couteau à flamme pour couper le verre. Gaiffe, représenté par Armengaud jeune. B. 135579, du 13 mars.

Verre à prendre les médicaments. Morel et Prevost, Paris, rue Gît-le-Cœur, 10. B. 136287, du 23 avril.

Verre. Fabrication d'un nouveau genre de verre dit *verre peleton ou vermiculé*. Blumberg et Comp. (Société), représentée par Armengaud jeune. B. 139270, du 29 octobre.

Verre. Genre de verre granulé ou chagriné en toutes nuances. Fortjeune et Comp., représenté par Hebré. B. 140262, du 21 décembre.

Verre. Perfectionnements dans la fabrication. Delaroche, représenté par Desnos. B. 140350, du 27 décembre.

Vers. Moyens nouveaux de protéger les manuscrits, livres imprimés, papiers et reliures contre l'attaque des vers. Lacroix et Beller, représentés par Barrault. B. 136188, du 17 avril.

Verts de Chine français pour teinture et impression sur étoffes. Olivier, place Sainte-Eulalie, 5, Bordeaux (Gironde). B. 135322, du 3 mars.

Vert-de-gris. Sa fabrication par l'emploie des oxydes de cuivre isolés du cuivre générateur, mêlés entre eux dans des proportions diverses et mis en leur état naturel ou pulvérisés, en présence de l'acide acétique disposé *ad hoc*. Bougette, rue du Faubourg-Saint-Jaumes, Montpellier (Herault). B. 135001, du 3 janvier.

Vessie. Nouvel instrument de chirurgie pour enlever la pierre de la vessie. Butler, représenté par Desnos. B. 135058, du 13 février.

Vidanges. Transformation immédiate des matières de vidanges solides et liquides en engrais. Guillaume, représenté par Guy. B. 136250, du 21 avril.

Viande. Perfectionnement dans le traitement de la viande et son mélange avec d'autres ingrédients en vue de faciliter le transport et la conservation. Kirby, représenté par Sautter. B. anglais, 140395, du 29 décembre.

Vigne. Substance destinée à combattre les insectes et les maladies. Bastouilh aîné, Carcassonne (Aude). B. 134418, du 5 janvier.

Vigne. Nouvelle machine à l'échauder. Malbec-Beziers (Hérault). B. 135149, du 17 février.

Vigne. Machine à la soufrer. Laumaunier, représenté par le sieur Soubileau, La Rochelle (Charente-Inférieure). B. 135874, du 3 avril.

Vigne. Soufreuse destinée à son soufrage. Lagleyse et Cortade, Simorre (Gers). B. 135730, du 24 mars.

Vigne. Instrument destiné à la préserver de l'envahissement des chenilles, dit *entonnoir anti-chenillier*. Fraissé, Saint-Nazaire (Aude). B. 136337, du 27 avril.

Vigne. Soufreuse mécanique à traction directe, sans pignons ni engrenages pour le soufrage de la vigne. Brosseleis, rue Saint-Aubin, 46, Angers (Maine-et-Loire). B. 136435, du 16 avril.

Vigne. Procédé ayant pour effet de régénérer les vignes malades atteintes du phylloxera. Babain, Laborde, commune de Pelleyrue (Gironde). B. 136445, du 4 mai.

Vignes. Soufreuses à projection mobile. Vachez, Chambéry-le-Vieux (Savoie) B. 136800, du 21 mai.

Vignes. Soufreuse à brosse. Pain frères en Andry, Moiran (Isère). B. 136867, du 10 mai.

Vignes. Machine à soufrer. Desvignes, Neuville (Vienne). B. 136901, du 27 mai.

Vignes. Soufreuse aérienne. Rouvière. B. 136914, du 29 mai.

Vigne. Sa vaccination. Leclerc, représenté par Armengaud jeune. B. 137067, du 4 juin.

Vignes. Leur guérison et préservation des ravages du phylloxera par la substitution à la racine de la vigne, des racines d'essences diverses au moyen du greffage. Roucajou, Rioles (Haute-Garonne). B. 138083, du 27 juillet.

Vignobles. Nouveau moyen d'empêcher la destruction des vignobles atteints du phylloxera et d'autres causes nuisibles à leur production. Jobard, place Morimont, n. 36, Dijon (Côte-d'Or). B. 137642, du 9 juillet.

Vinaigres de toilette. Introduction de la cinchonine. Bully, élisant domicile chez le sieur Blachon, rue Romarin, 29, Lyon (Rhône). B. 136385, du 30 avril.

Vinasse. Traitement des vinasses de mélasse en vue de la production du gaz pour le chauffage et l'éclairage et d'azote recueilli sous forme de combinaison ammoniacale. Ernst, représenté par Sautter. B. 135710, du 22 mars.

Vinification. Perfectionnements dans l'utilisation des résidus de raisin obtenus dans le pressurage. Reihlen, représenté par Desnos. B. 134416, du 2 janvier. Addition du 12 juillet et du 7 octobre.

Vins mousseux. Appareil et procédé de fermentation et de simplification pour leur fabrication. Parisset aîné, Paris, rue Poissonnière, 18. B. 134409, du 2 janvier.

Vins. Système d'instrument destiné à évaluer et doser la couleur des vins, dit l'*Œnanthigrada*. De Ballester, représenté par Desnos. B. 140422, du 13 décembre.

Vitres de couleur. Perfectionnements. La Farge, représenté par Brandon. B. anglais, n. 137260, du 16 juin.

Volcanite. Nouveau produit. Robier, représenté par Bachelu. B. 136729, du 18 mai.

Z

Zinc. Perfectionnements dans sa fabrication et dans celle du blanc de zinc. Harmet, représenté par Sautter. B. 135586, du 15 mars.

Zinc. Son extraction des résidus zincifères et des schlamms calaminaises et nouveau procédé pour extraire du blanc de zinc, d'une solution de chlorure ou de sulfate de zinc. D'après les procedés Hofmann. B. 140290 et 140291, du 23 décembre. Société anonyme des mines et fonderies de zinc de la Vieille-Montagne (de Belgique), représentée par Desnos.

Additions

FAITES EN 1880 A DES BREVETS ANTÉRIEURS A 1880

A

Acier. Emploi de la noix de Corozo ou phytéléphas pour sa fabrication. Launay (les sieurs). Addition du 20 août au brevet 132356.

Acier. Procédé de fabrication d'acier coulé sans soufflures et application de ces aciers aux diverses nécessités de l'artillerie, etc. Compagnie des Poudreries et Forges de Terre-Noire. Addition du 18 octobre au brevet 112785.

Acier et fonte. Perfectionnement dans la fabrication. Thomas. Addition du 25 février au brevet 123288, et nouvelle addition du 9 mars.

Alcools. Perfectionnements dans la construction des appareils de rectification ou raffinage. Savalle. Addition du 30 mars au brevet 124205.

Alunage des cuirs. Garde. Addition du 31 mai au brevet 133022.

Amorce fulminante à obturation complète pour cartouches de mines et autres. Ruggieri. Addition du 2 mars au brevet 132485.

Appareils avertisseurs de la présence du gaz dans l'air. Somzée. Addition du 26 avril au brevet 132173, et addition du 6 décembre.

Appareil dit *Baro-régulateur électrique*. Bouteilloux. Addition du 25 février au brevet 127486.

Appareils de combustion des hydrocarbures destinés à produire de hautes températures. De Coster. Addition du 30 août au brevet 133838. Nouvelle addition du 11 décembre.

Appareil de diffusion continue servant à l'extraction du sucre de la betterave. Charles et Perret. Additions du 14 janvier, 2 février et 16 avril au brevet 130299.

Appareil à distiller ou à concentrer à air libre ou dans le vide. Colombier. Addition du 6 janvier au brevet 134053.

Appareil à l'usage d'épuisement des eaux ammoniacales et particulièrement au traitement des eaux vannes provenant des vidanges. Czechowicz. Addition du 14 avril au brevet 123966.

Appareils électriques et magnétiques ou seulement magnétiques. Pulvermacher. Additions des 9 et 28 février au brevet 132255.

Appareil électro-médical. Gillebert. Addition du 8 janvier au brevet 127271.

Appareils à produire le froid et particulièrement à leurs échangeurs de température (Perfectionnements apportés aux) Mignon et Rouart. Addition du 23 mars au brevet 130422.

Appareil pour chauffer, refroidir et tempérer le grain, le malt et d'autres substances. Wilson. Addition du 25 mars au brevet 133034.

Appareil à gaz. Aube. Addition du 9 juin au brevet 131144.

Appareil pour la production et l'enrichissement du gaz d'éclairage. Livesey et Kidd. Addition du 3 septembre au brevet 122245.

Appareils (Système d') pour la fabrication des sels de soude par l'ammoniaque. Comte de Montblanc et Gaulard. Addition du 11 août au brevet 124239.

Appareil destiné à la teinture des étoffes de soie. Lyon. Addition du 11 mars au brevet 131219.

Appareil magnéto-électrique produisant de la lumière au moyen d'une force relativement insignifiante. Étève. Addition du 27 décembre au brevet 134257.

Appareil à soufrer la vigne. Rouvière. Additions des 24 et 28 février, 5, 10, 12 et 13 mars au brevet 129880.

Appareil télégraphique Hughes, modifié. Sieur. Addition du 20 mars au brevet 131609.

Appareils télégraphiques électriques à imprimer. Perfectionnements. Droste. Addition du 18 septembre au brevet 130631.

Apprêt (Procédé) pour lustrer ou satiner les tissus de coton à relief. Hinault et Comp. Addition du 19 janvier au brevet 133846.

Application nouvelle des injecteurs ou extracteurs à jet de vapeur, pour retirer des gaz des foyers et fours à calciner les produits utiles, comme l'ammoniaque, l'acide acétique, les goudrons, etc. Chevalet. Addition du 9 avril au brevet 129930.

Avertisseur (Système d') téléphonique sans pile, à signal visible. Ader. Addition du 15 janvier au brevet 132944.

B

Baromètres anéroïdes. Perfectionnements. Redier (dame). Addition du 19 mars au brevet 96645.

Baro-régulateur électrique. Bouteilloux. Addition du 16 décembre au brevet 127486.

Bleus grand teint sans indigo. Procédé pour les faire. Marcellin. Addition du 8 mars au brevet 129480.

Boisson dite *Cidre de sucre au fruit*. Bichon. Addition du 25 février au brevet 32411.

Boisson gazeuse économique. Moussion. Addition du 28 mai au brevet 131495.

Bonde métallique pour la conservation des boissons fermentées. Poupart. Addition du 17 janvier au brevet 133812.

Briques basiques réfractaires. Perfectionnements dans la fabrication et dans les garnitures des fours métallurgiques. Thomas. Addition du 23 octobre au brevet 129600.

Briquet à gaz simplifié dit *Photogène*. Franchot. Additions du 7 janvier et 5 mars au brevet 133917.

Brûleur électrique. Perruche. Addition du 19 juin au brevet 132247.

Brûleur à grande consommation de gaz. Marini et Goetzer. Addition du 5 mars au brevet 132873.

Brûleur à gaz (Genre de). Dagrin et Casse (Société). Addition du 25 mai au brevet 134181.

C

Câbles télégraphiques (Système de). Berthoud et Borel. Addition du 1er décembre au brevet 128160.

Cacao. Son emploi pour bonifier, vieillir et colorer le rhum, le cognac, etc. Ralu fils. Addition du 28 février au brevet 129603.

Capsules azymes et appareils qui s'y rattachent, destinées principalement à envelopper des médicaments liquides. Gorlin. Addition du 5 janvier au brevet 125559.

Carburation de l'air au moyen du naphte ou d'autres hydrocarbures, pour la production du gaz d'éclairage ou de chauffage; appareil perfectionné. Ragot. Addition du 7 février au brevet 133540.

Carte-peau d'âne factice, applicable dans les carnets. Fabrication. Royer. Addition du 6 mars au brevet 129009.

Charbon articulé propre à la lumière électrique, etc. Baudet. Addition du 23 octobre au brevet 131269.

Chauffage des wagons, voitures, etc., au moyen de la chaleur latente emmagasinée dans les substances solides liquéfiées par la chaleur. Ancelin. Additions du 13 mars et du 20 décembre au brevet 126516.

Chaux, ciments et autres matières, leur durcissement. Magaud. Addition du 2 octobre au brevet 133109.

Chinage des matières textiles ou rubans continus pour la teinture. Francillon et Comp. et Muthy. Addition du 2 juin au brevet 127015.

Chlore liquide ou hypochlorite de chaux, eau de chlore. Transport en emmagasinage. Kuhlmann. Addition du 1er mars au brevet 103190.

Chlorozone. Sa fabrication industrielle et ses applications variées, notamment au blanchiment et au blanchissage de toutes matières. De Dienhein-Brochocki. Addition du 18 septembre au brevet 122546.

Chlorure de potassium. Sa transformation en bicarbonate de potasse par le carbonate de triméthylamine. Motte Bossut. Addition du 26 juin au brevet 126395.

Chronomètre perfectionné. Edouard François. Addition du 20 janvier au brevet 128652.

Ciments romains. Composition servant de préservation contre l'oxyde des ciments romains, aux peintures à l'huile. Grisier-Gaurier. Addition du 3 mai au brevet 129141.

Coco de Calabre destiné à remplacer le vin. Marcher. Addition du 16 septembre au brevet 133266.

Compteur à gaz dit *Compteur invariable*. Falconetti. Addition du 14 avril au brevet 120198.

Conservation. Procédé pour conserver les cadavres, les animaux morts, les végétaux, ainsi que leurs parties séparées et la composition du liquide employé à cet effet. Wickersheimer. Addition du 10 avril au brevet 130364.

Conservation des viandes. Potel. Nouveau système d'enrobage au moyen d'un produit dit *Gomme inaltérable hermétique*. Additions des 27 avril et 21 juin au brevet 134192.

Conservation des viandes et poissons à bord des navires. Leroy. Addition du 19 juin au brevet 133387.

Conservation de viande, de poissons, de gibier, de volailles, d'œufs, etc. Eckart. Addition du 2 décembre au brevet 124776.

Corps gras. Nouveau mode d'application destiné au mordançage sur les matières textiles végétales. Imbs. Addition du 6 octobre au brevet 133147.

Corps gras. Leur extraction par le sulfure de carbone, application de cette propriété qu'ont les huiles d'absorber les vapeurs de sulfure de carbone. Ckiandi. Addition du 8 octobre au brevet 129628.

Cosmétique glissette. Roger et Gallet (Société). Addition du 5 février au brevet 122503.

Courants électriques. Moyens et appareils pour les engendrer. Heinrichs. Addition du 7 mai au brevet 130646.

Cuir. Méthode de fabrication. Heinzerling. Addition du 29 avril au brevet 127836.

Cuivre. Mode d'affinage du cuivre rouge permettant d'obtenir ce métal complètement pur. George. Addition du 25 juin au brevet 128445.

D

Distillation par le courant d'air. Cottelloni. Addition du 18 mai au brevet 130777.

Distribution électrique de l'heure avec perfectionnements dans les régulateurs. Collin Addition du 4 juin au brevet 117543.

E

Ebullioscopes. Perfectionnements. Instruments destinés à déterminer la richesse alcoolique des liquides. Malligrand. Addition du 25 mars au brevet 102829.

Eclairage (système d'). Perfectionnements apportés. Sabatou. Addition du 20 janvier au brevet 128652.

Eclairage électrique (Système d'). Mondos. Addition du 30 octobre au brevet 133499.

Eclairage électrique. Applications industrielles de divers principes de physique, etc. Mondos. Addition du 10 septembre au brevet 134255.

Electricité. Perfectionnements aux moyens de production. Carré. Additions des 28 janvier, 19 octobre et 14 décembre au brevet 128087.

Electricité. Perfectionnements aux moyens de production. Carré. Additions des 19 mars et 17 juillet au brevet 129688.

Electricité. Moyens de la transmettre à grandes distances. Parod. Addition du 16 juillet au brevet 127414.

Electro-aimant multiple dit *Bobine multiple* Baudet et Papigny (Société). Addition des 11 juin et 9 août au brevet 133255.

Encre noire à imprimer pouvant également servir de couche caustique ou de vernis dans la Zincographie. Gunther. Addition du 2 juin au brevet 136046.

Engrais de résidus de mélasse. Perfectionnements dans la fabrication. Ernst. Additions des 13 janvier, 11 février et du 5 juin au brevet 130000.

Engrais contre le phylloxera. Fourcade. Addition du 8 mai au brevet 131817.

Engrais liquide antiphylloxerique. Laussinot et Lavigne. Addition du 7 août au brevet 133263.

Extincteurs d'un effet instantané contre les incendies. Perfectionnements apportés. Banôlas. Addition du 4 février au brevet 105316.

F

Fermentation. Perfectionnement dans la fermentation alcoolique considérée comme culture de ferment actif et applications. Dubrunfaut. Addition du 30 mars au brevet 129353.

Feutres. Procédé de fabrication. Addition du 8 avril au brevet 133891.

Fumier. Gobley. Perfectionnements dans le traitement du fumier en vue d'en obtenir des produits séparés. Addition du 16 février au brevet 132691.

G

Galvanoplastie (Procédé de). Bonaz. Addition du 19 janvier au brevet 130700.

Gaz d'éclairage. Nouveau procédé pour le produire. Riebeck. Addition du 11 mars au brevet 133083.

Glutens. Extraction ou séparation des glutens et de l'amidon par un procédé chimico-mécanique. Paul fils aîné. Addition du 6 février au brevet 128487.

Goemon pulvérisé (Fabrication du) et son emploi dans l'industrie et en agriculture. Laureau. Addition du 22 décembre au brevet 124050.

Gravure. Nouveau procédé de gravure sur verre. Cristal et métaux à l'aide de la photographie. Scotellari. Addition du 24 mai au brevet 134075.

I

Incrustation de chaudières à vapeur. Nouveau procédé pour les empêcher. Stock. Addition du 2 juillet au brevet 133996.

Inhalateur destiné à faciliter l'inhalation de toutes les matières odorantes. Magnes-Lahens. Addition du 29 janvier au brevet 109918.

Injecteur d'alimentation perfectionné. Poitrasson. Addition du 16 janvier au brevet 131743.

Injecteur sous-sol à dosage variable, etc., destiné à détruire les parasites souterrains des plantes et particulièrement le phylloxera. Dauzat. Addition du 19 juillet au brevet 118835.

Iode. Procédé d'extraction directe de l'iode des fucus (varechs et goëmons). Jullien. Addition du 12 juillet au brevet 133996.

Isolant électrique ou gutta-percha française. Mourlot fils. Addition du 3 septembre au brevet 133310.

J

Jus de betteraves. Son extraction par macération. Champonnois. Addition du 29 juillet au brevet 132035.

Jus de betteraves ou autres substances. Procédé d'extraction au moyen d'un filtre de déplacement. Pieron. Addition du 1er septembre au brevet 127989.

Jus de la viande. Presse spéciale pour l'extraire. Drevelle. Addition du 27 août au brevet 133130.

L

Laitiers métallurgiques. Procédé d'utilisation. Moysan. Addition du 10 septembre au brevet 126217.

Lampe électrique à doigt régulateur. Duport, Million, Bredin et Troubat. Addition du 31 janvier au brevet 128406. Addition du 2 octobre.

Lampe électrique à combustion alternative des charbons. Tommasi. Addition du 3 avril au brevet 132976, du 27 mai.

Lampe électrique. Application industrielle de divers principes de physique à l'éclairage électrique, etc. Mondos. Addition du 18 mai au brevet 134255, du 21 décembre.

Lampe électrique. Somzée. Addition du 5 juillet au brevet 128278.

Lampe de sûreté (système de), pour la destruction des mofettes ou exhalaisons pernicieuses. Koerner. Addition du 29 janvier au brevet 129092.

Lampe à vent, à essence ou autre liquide volatil. Cavasier. Addition du 13 mars au brevet 132259.

Lumière électrique. Nouveau système de division. Rognier. Addition du 3 février au brevet 133763.

Lumière électrique. Perfectionnement dans la production. Jamin. Addition du 30 mars au brevet 129310.

Lumière. Système régulateur pour la lumière électrique. Tessié du Motay. Addition du 25 juin au brevet 127689.

Lumière électrique. Perfectionnements dans la production. Compagnie générale d'éclairage électrique. Addition du 13 octobre au brevet 129310.

M

Macération et levigation (système de), destiné à l'extraction ou à la séparation de toute matière liquide ou soluble contenue dans un corps solide ou demi-so-

lide. Société Alfonse et Chenot. Addition du 23 janvier au brevet 109735.

Machine dynamo-électrique d'induction fixe, à courants alternatifs. Tihon. Addition du 19 janvier an brevet 133156.

Machine électro-magnétique. Legentil. Addition du 28 février au brevet 131936. Addition du 23 juillet.

Machine magnéto-electrique. Société des Ateliers. Ruhmkorff. Additions des 23 février et 16 juillet au brevet 129311.

Machine électro-magnétique à cylindres magnétiques. Le Goarant de Tromelin. Addition du 23 avril au brevet 127218.

Machine dynamo-électrique, à induction complète. L'Huillier et Carron. Addition du 27 décembre au brevet 134169.

Machine rhéostatique, propre à transformer l'électricité dynamique en électricité statique. Planté. Addition du 18 octobre au brevet 120162.

Machine à produire de la glace par la raréfraction de l'air dans un espace. Windhausen. Addition du 20 juillet au brevet 123568.

Magnésie. Sa production économique par l'emploi de la dolomie calcinée. Closson. Addition du 12 janvier au brevet 133354.

Magnésie. Sa production économique par la dolomie et la précipitation par la chaux des sels magnésiens dissous dans l'eau. Closson. Addition du 10 septembre au brevet 133100.

Maltage (Système de) atmosphérique et frigorifique à air libre et sans cesse renouvelé. Marbeau. Addition du 22 novembre au brevet 114966.

Mastics. Perfectionnements. Leur fabrication. Buxtorff. Addition du 14 février au brevet 114592.

Matières animales. Leur traitement en vue de la fabrication des engrais azotés ou de l'ammoniaque. Lagrange. Addition du 28 janvier au brevet 132224.

Matières d'origine animale. Procédés pour en extraire des produits azotés et autres et emploi de ces produits. Desnos. Addition du 29 janvier au brevet 123156.

Matière colorante d'origine végétale dite *alnéine* et ses applications. Savigny et Collineau. Addition du 24 avril au brevet 130991.

Matières textiles végétales. Perfectionnements dans leur traitement. Imbs. Addition du 10 juin au brevet 129591.

Matières végétales mélangées dans les laines ou les soies de toute nature. Décomposition ou désagrégation. Cazanave-Sabatier (dame). Addition du 21 avril au brevet 132066.

Méthode pour fondre et couler le verre, les métaux et autres matières fusibles. Leuffgen. Addition du 24 février au brevet 131941.

Microphone. Dufort et Humblot. Addition du 9 janvier au brevet 128393.

Microphone à torsion. Dunaud et Chevrant. Addition du 10 décembre au brevet 129897.

Minerais. Méthode rationnelle de réduction des minerais en éponges métalliques industrielles. Chenot. Addition du 30 janvier au brevet 131945.

Minerais d'or et d'argent sulfo-antimoniés et sulfo-arséniés. Leur traitement. Société métallurgique des minerais rebelles et autres. Addition du 26 mars au brevet 133634.

Moteur électrique (Système de) à action progressive. Chameroy. Addition du 22 janvier au brevet 133416.

Moteur à gaz d'éclairage ou d'essence minérale à simple ou double effet. Menn. Additions des 13 janvier et 1er juin au brevet 131928.

Moteurs à gaz. Perfectionnements. Simon. Addition du 16 mars au brevet 120185.

Mucilage. Extrait des algues marines. Saint-Yves. Additions des 14 janvier, 11 février, 26 octobre et 27 décembre au brevet 129822.

N

Nickel et cobalt. Méthode perfectionnée pour recouvrir ou doubler de nickel ou de cobalt les métaux et notamment le fer, l'arsenic, le cuivre et ses alliages. Fleitmann. Additions des 14 juin et 6 novembre au brevet 127939.

O

Ozokerite et ceresite naturelle jaune. Procédé pour les blanchir sans emploi des acides, de la benzine et du sulfure de carbone et sans la saponification ou l'aide de la presse. D'Ofenheim. Addition du 21 juin au brevet 132355.

P

Pal perfectionné servant à l'injection du sulfure de carbone dans les vignobles envahis par le phylloxera. Boiteau fils. Addition du 5 avril au brevet 133589.

Papier à cigarettes. Emploi des jus de tabac dans la fabrication. Demoulins de Riols. Addition du 20 mai au brevet 122447.

Papier parchemin ou parchemin végétal. Perfectionnement dans la fabrication. Neuman. Addition du 22 septembre au brevet 134366.

Parfums. Système d'extraction. Naudin et Schneider. Addition du 2 février au brevet 130127.

Parfums. Extraction par le chlorure de méthyle. Massignon (les sieurs). Additions des 2 février et 23 avril au brevet 130967.

Pâtes à papier. Système de traitement. Lagne et Comp. Addition du 19 mai au brevet 133560.

Pâtes à papier. Extraction des celluloses des matières organiques et animales pour en faire de la pâte à papier. Roger et Chenay. Addition du 10 juin au brevet 131156.

Pétroles. Procédé d'utilisation des résidus dans la distillation. Delaunay et Lezy d'Halluin. Addition du 22 avril au brevet 135980.

Phonographe continu. Weytter. Addition du 10 juin au brevet 135688.

Photographie en couleur et applications photographiques diverses sur porcelaine et faïence. Lemary. Addition du 13 décembre au brevet 134125.

Phylloxera. Poudre propre à sa destruction et à la guérison de la maladie de la vigne. Garros et Comp. Addition du 26 avril au brevet 117022.

Phylloxera. Appareil propre à sa destruction. Petit. Addition du 15 juin au brevet 123790.

Phylloxera. Procédé pour sa destruction. Guilloud-Depret. Addition du 6 juillet au brevet 131656.

Pierres d'onyx provenant des agathes (Procédés de fabrication des). Cullmann et Lorenz. Addition du 17 mars au brevet 130157.

Pile perpétuelle. Tommasi. Additions des 4 février, 24 mars, 28 mai et 19 juin au brevet 134275.

Poudre insecticide foudroyante. Roseau. Addition du 10 septembre au brevet 132157.

Préparation servant à rendre les matériaux de toutes sortes imperméables à l'eau et inattaquables aux insectes et à la moisissure. Lamb. Addition du 17 juillet au brevet 132456.

Procédés nouveaux de divisibilité appliqués aux machines génératrices, aux distributions des courants et aux lampes électriques, en vue de l'éclairage, etc. Rizet. Additions du 20 mars, du 15 avril et du 27 mai au brevet 132426.

Procédés frigorifiques. Perfectionnements. Pictet. Addition du 11 décembre au brevet 109003.

Pulvérisateur pour les liquides odorants et autres. Agnel et Comp. Additions du 19 février et du 21 décembre au brevet 129493.

Pyroxyle. Procédé de fabrication à bas prix. Tribouillet et de Besancèle. Addition du 13 novembre au brevet 129890.

R

Régulateur pour lumière électrique, à charbons proportionnés à la durée de l'éclairage. Mersanne (De). Addition du 2 avril au brevet 120573.

Régulateurs avec réglage électrique. Perfectionnements. Collin. Addition du 11 mars au brevet 131457.

Régulateur à petit arc par la divisibilité de la lumière électrique. Gerard-Lescuyer. Addition du 22 septembre au brevet 132677.

Rhéomètres. Leur construction. Giraud. Addition du 7 janvier au brevet 134273.

Reproduction sur verres et autres produits céramiques de portraits et vues photographiques, gravures, etc. Villaume. Addition du 29 janvier au brevet 128734.

S

Sel. Procédé de raffinage. Gutton. Addition du 19 mai au brevet 129466.

Sel destiné à l'alimentation. Préparation. Mège. Addition du 28 janvier au brevet 128721.

Soufreuse bordelaise. Machine à soufrer les vignes. Marambat. Addition du 4 février au brevet 128682.

Sucre. Perfectionnement dans sa fabrication. Liebermann. Addition du 24 avril au brevet 134823.

Sucre. Procédé économique de fabrication en vue de l'établissement de sucrateries agricoles. Manoury. Addition du 21 mai au brevet 130228.

Sucre. Procédé de fabrication ou d'épuration des mélasses. Faucheux. Addition du 20 août au brevet 129087.

Sucre. Procédé d'extraction de la chaux des sucres, des mélasses, etc. Brucker. Addition du 20 août au brevet 126848.

Sulfate d'alumine. Nouveau procédé pour l'obtenir. Chadwick (les sieurs) et Kynaston. Addition du 30 août au brevet 133059.

Sulfate d'ammoniaque. Sa production au moyen de l'azote des tourbières marécageuses. Grouven. Addition du 20 décembre au brevet 123192.

Sulfates de soude et de potasse. Perfectionnements dans la fabrication. Jones et Walsh. Addition du 13 avril au brevet 110376.

Sulfure de carbone. Fabrication économique et simultanée du sulfure de carbone, et de l'acide sulfurique, au moyen des pyrites de fer et de cuivre. Labois (les sieurs). Addition du 18 octobre au brevet 133244.

T

Teinture et impression. Application de divers agents chimiques pour réduire les colorants sulfo-conjugués dérivés de l'aniline et autres. Collin et Lenicque. Addition du 21 octobre au brevet 122056.

Teinture. Application nouvelle de procédés de teinture et d'impression sur fourrures fabriquées avec des barbes ou duvet de plumes. Mayer. Addition du 9 novembre au brevet 133747.

Télégraphie. Système télégraphique dit *Rail télégraphe.* Olivier. Addition du 22 janvier au brevet 133461.

Téléphones. Perfectionnements aux appareils de transmission téléphoniques. Bède. Addition du 10 mars au brevet 134325.

Textiles végétaux. Mode de traitement. Imbs. Addition du 29 janvier au brevet 134594. Addition du 7 avril.

Tissu (genre de) souple et imperméable. Renard. Addition du 3 décembre au brevet 133506.

U

Unification (Procédé d') de l'heure. Redier. Additions des 26 janvier, 13 février et 23 mars au brevet 129357.

Uutilisation des laitiers métallurgiques. Moyson. Addition du 21 octobre au brevet 126217.

V

Velours de jute, lin, chanvre ou china-grasse. Fabrication. L'Heureux et Comp. (Société). Addition du 12 mai au brevet 127421.

Vidanges. Mode de traitement des vidanges, boues de vidanges, matières grasses, etc. Cavallier et Comp. Addition du 7 mai au brevet 133477.

Vignes. Procédé pratique et industriel, destiné à garantir les ceps de vigne de l'invasion du phylloxera. Crouzet. Addition du 5 mai au brevet 133075.

Vinaigres de vins et vinaigres concentrés. Nouvelle méthode de les fabriquer avec les cuves tournantes. Michaelis (les sieurs). Addition du 26 avril, 1er et 29 octobre, 29 novembre et 20 décembre au brevet 126556.

Vins. Mode de dosage des matières fixes contenues dans les vins ou autres liquides alcooliques. Houdart. Addition du 30 avril au brevet 119145.

L'EAU ET L'AIR

SIX leçons professées devant un jeune auditoire.

Par M. le docteur John Tyndall,

Professeur de physique à l'Institution royale de la Grande-Bretagne.

LEÇON VI.

Nous avons commencé, dans notre dernière leçon, l'examen de l'air, et je me suis borné à étudier ce qu'on appelle *les propriétés physiques* de l'air, sans toucher à ses propriétés chimiques. Nous avons appris comment à été déterminée la pression de l'atmosphère, — comment a été faite cette immortelle expérience de Torricelli; et je vous ai dit alors que je ne connaissais pas d'expérience plus expressive ou, au moins, d'exemple plus considérable d'une spéculation de l'esprit humain précédant l'expérimentation, que le cas de Torricelli. C'est par un pur raisonnement que cet homme illustre vint à conclure qu'une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur serait supportée par la pression de l'atmosphère. La prévision de ce fait, et sa confirmation réalisée par l'expérience durent lui donner une joie et un bonheur qu'on n'éprouve pas fréquemment.

Cela se passait en 1654; mais, immédiatement après, la découverte de la pompe à air mit dans les mains des chercheurs le moyen de pousser plus loin l'étude de ce sujet, et un grand homme — dont le nom est à jamais mémorable — mit toute son ardeur à poursuivre des investigations dans cette voie. C'était l'illustre Robert Boyle. Il améliora la pompe à air et fit un grand nombre d'expériences avec cet appareil perfectionné auquel il donnait quelquefois le nom de *machine pneumatique*. C'était un homme d'un esprit élevé, qui avait un puissant raisonnement et une grande habileté d'expérimentation. La puissance d'un philosophe qui examine la nature consiste en ceci, qu'il n'a pas seulement le don de pénétrer les faits naturels en imaginant des expériences, mais qu'il a encore celui d'appliquer le raisonnement à ces expériences et d'en rattacher les résultats à une loi. Boyle possédait ces qualités au plus haut degré, et il ne fut pas long à découvrir, après l'expérience de Torricelli, que la hauteur de la colonne de mercure variait du jour au jour, et même quelquefois très-rapidement; c'est ainsi qu'il fut prouvé aux gens de cette époque que la pression de l'atmosphère n'était en aucune manière une chose constante. L'atmosphère était quelquefois plus légère et quelquefois plus lourde qu'en d'autres moments; et Boyle, après avoir observé pendant cinq semaines les oscillations de la hauteur de cette colonne barométrique, vit clairement qu'il y avait des variations dans la pression de l'atmosphère. Ce sont ces pressions diverses, ou du moins ces variations de pression qui nous permettent plus ou moins de prédire certains changements de temps. Ici, à Londres, par exemple, lorsque le vent souffle nord-est, on observe ordinairement que le baromètre est, comme l'on dit, haut, c'est-à-dire que l'atmosphère étant refroidie par le vent nord-est est plus dense et plus lourde et peut supporter une colonne mercurielle plus élevée que lorsque, par exemple, le vent souffle de l'ouest et nous arrive de l'Atlantique chargé de légères vapeurs aqueuses, plus ou moins chaudes, ce qui a pour conséquence de rendre l'air plus léger et, par suite, incapable de soutenir la même hauteur de la colonne mercurielle. Eh bien, ce fut là une des premières observations de Robert Boyle, et il en fit un grand nombre d'autres avec la pompe à air. Il étudia l'influence de l'air sur la respiration, et l'on sait aujourd'hui beaucoup de choses sur ces matières; mais il était d'une importance infinie d'ouvrir une tranchée dans cette région jusqu'alors complètement inconnue, et de s'y introduire par la voie expérimentale. L'action propre de l'air sur

les animaux était ignorée, et Boyle plaça des serpents, des chenilles, des souris, des rats, et même, je crois, un chien, sous le récipient de sa pompe à air, afin d'observer l'effet que produisait la suppression de l'air sur les animaux. Il obtint des résultats si étonnants qu'il en poussa un cri de reconnaissance vers le Créateur pour le remercier d'avoir créé l'air si essentiel à la vie et à la jouissance des êtres animés.

J'insiste particulièrement sur Boyle, parce qu'il était une personnalité scientifique et un philosophe digne d'être imité par les plus jeunes adeptes de la science naturelle. C'était un homme qui possédait non-seulement l'intelligence la mieux cultivée de son époque et qui avait fait d'importantes découvertes, mais qui unissait encore à cette puissance du savant ces dons et ces qualités qui sont l'essence du cœur humain, les qualités de bonté, de courage et de courtoisie. Et laissez-moi vous dire, mes jeunes amis, une fois pour toutes, que le plus grand savoir, lorsqu'il n'est pas accompagné de toutes ces autres qualités, produit seulement des hommes de poids et non des hommes aux contours accomplis.

Eh bien, ces observations, j'ai pensé qu'il était de mon devoir de vous les présenter à propos de l'illustre Robert Boyle. Il a fait une expérience qui a un immortel intérêt et la plus haute importance par rapport au sujet qui nous occupe. J'ai ici (Fig. 37) un simple instrument semblable à celui avec lequel opéra Boyle. La longue branche (A) du tube recourbé (AB) est ouverte à son sommet. La branche courte est fermée en B. Nous avons introduit du mercure dans la partie courbée du tube et le métal fluide se maintient maintenant au même niveau (en O) dans les deux branches, la longue et la courte. L'espace situé au dessus du mercure dans le tube fermé contient une certaine boule remplie d'air atmosphérique, soumise à la pression ordinaire que l'air exerce à travers l'ouverture du tube A. Et maintenant je demande à mon coadjuteur de verser avec soin dans cette branche, la plus longue, une certaine quantité de mercure. Que va-t-il arriver? Le mercure tombant dans le tube pressera celui qui se trouve dans la partie courbée de la branche courte. L'air dans celle-ci sera plus fortement comprimé et condensé, et plus nous verserons du mercure dans la longue branche et plus nous augmenterons cette compression. Or, voici ce que voulait constater Boyle : quelle est la relation qui existe entre la pression du mercure pesant sur cet air et le volume de l'air; et je vais vous dire qu'elle fut le résultat. Il trouva que, lorsque la pression avait doublé, le volume était diminué de moitié, et que lorsqu'elle avait quadruplé, le volume était réduit à un quart, de sorte qu'à mesure que la pression augmentait, le volume décroissait précisément dans la même proportion. Ou bien, exprimons cela d'une autre manière, et remplaçons le mot *volume* par celui de *densité*. On entend par densité la quantité de matière qui est serrée dans un certain espace. Si nous employons le terme *densité*, la loi de Boyle sera que la densité de l'air est directement proportionnelle avec la pression qui est exercée sur lui.

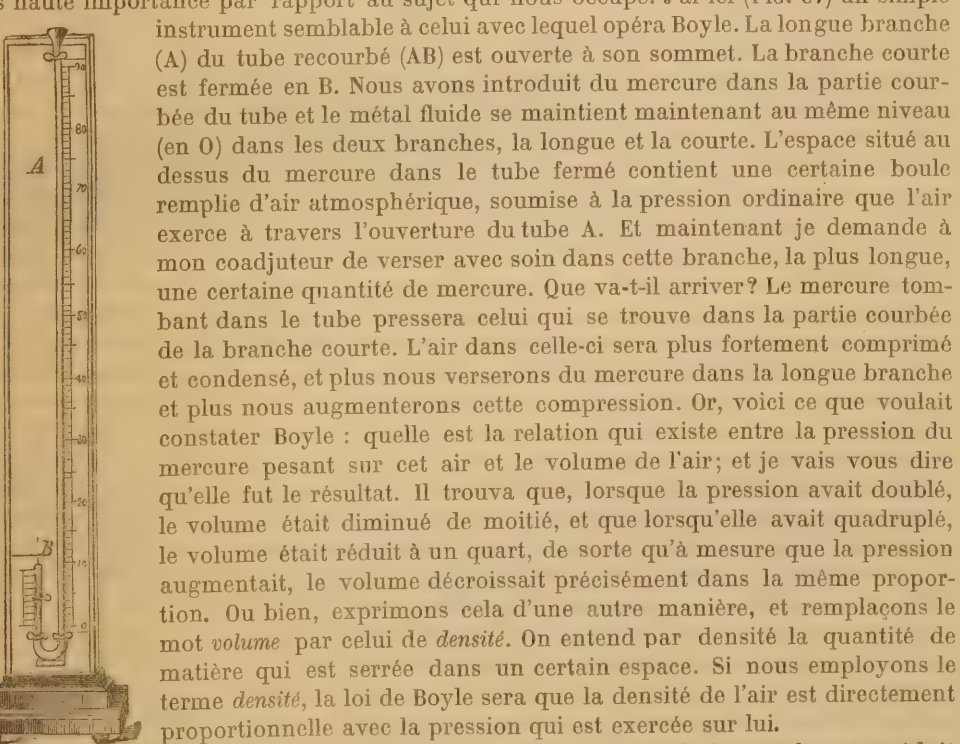


Fig. 37.

Et maintenant le mercure s'est élevé dans le long tube, et a réduit le volume de l'air enfermé dans la courte branche à la moitié du volume qu'il avait auparavant. Or, si nous mesurons la hauteur des deux colonnes, nous trouvons que le niveau du mercure dans la longue branche se trouve très-approximativement à 76 centimètres au-dessus de celui qui est dans la partie fermée du tube. Ainsi la pression d'une atmosphère additionnelle a réduit l'air de la boule à la moitié de son volume. Voilà donc, qu'en doublant ainsi la pression nous diminuons de moitié le volume de l'air, et qu'en la quadruplant nous le réduisons au quart. C'est de cette façon que Boyle prouva que la densité de l'air est exactement proportionnelle à la pression qui pèse sur lui. Je ne puis traiter ce sujet sans faire remarquer que l'honneur de la découverte doit être rapporté à qui il est dû, et que pendant une longue suite de générations, je puis le dire, la

découverte de cette loi a été attribuée à une autre personne, — un homme du plus grand mérite, — un physicien nommé Mariotte ; vous trouverez, en effet dans les livres, surtout dans ceux du Continent, que cette découverte est toujours citée sous les termes de loi de Mariotte, mais Boyle précéda Mariotte.

Il mit le plus grand soin dans ses expériences, et établit avec la plus scrupuleuse rigueur l'existence de cette loi antérieurement à Mariotte; elle devrait, par conséquent, et sans conteste, être appelée loi de Boyle et non loi de Mariotte. Boyle avait, comme je l'ai dit dans notre dernière leçon, des idées très-claires sur la pression de l'atmosphère, et sur ce qu'il décrivait en un langage magnifique, ou plutôt, presque poétique. Les hommes, en effet, comme Boyle, sont doués d'un instinct éminemment poétique, c'est-à-dire qu'ils peuvent voir des ressemblances entre les choses qui paraissent complètement étrangères entre elles. Ils peuvent percer, évidemment, dans la nature des choses et distinguer entre elles des rapprochements que les yeux du vulgaire n'aperçoivent pas ; et, c'est ainsi, comme je l'exprimais dans ma dernière leçon, qu'il compara les particules de l'air à de petits ressorts se pressant les uns contre les autres. Lorsque l'air était comprimé, ces ressorts fléchissaient et l'air était forcé de tenir dans un plus petit espace. Lorsque la pression était relâchée, ces petits ressorts spiraux se détendaient, et occasionnaient l'expansion de l'air.

C'est de cette façon qu'il se figurait l'action mécanique de l'air, et il a écrit des Mémoires renommés sur ce qu'il appelait le poids et le ressort de l'air. Il est un ou deux exemples de ce ressort de l'air qui se graveront, je crois, dans votre esprit. En voici un que je suis heureux de vous citer et que je me rappelle à l'instant. On ressent quelquefois, lorsqu'on gravit une montagne, une douleur étrange dans l'oreille ; on sent, par instants, comme une espèce de bulle de gaz qui s'y introduit ; quelques personnes sont sujettes à cette sensation, et d'autres ne l'éprouvent pas. La cause de cet effet est celle-ci : Nous avons dans l'oreille un conduit à travers lequel passe tout le son, ou la majeure partie du son.

Ce conduit est interrompu à un certain endroit par une membrane appelée membrane tympanique, ou, pour employer le terme ordinaire, tambour de l'oreille. Au delà de cette membrane il en existe une autre. Lorsque les vibrations sonores arrivent dans l'oreille, elles frappent sur le tambour, sont transmises à la membrane de l'autre côté, envoyées sur le nerf auditif et de celui-ci au cerveau où elles sont traduites en son. Il est nécessaire que la pression soit la même dans l'intérieur comme à l'extérieur de l'oreille. Si elle était plus forte dans l'intérieur, elle pousserait en dehors la membrane tympanique ou peau du tambour et occasionnerait une douleur. Si la pression était moindre à l'intérieur qu'à l'extérieur, l'excès de pression atmosphérique pousserait le tympan en dedans, et occasionnerait également une douleur ; et ce cas est le plus fréquent. Je n'ai pas éprouvé moi-même la douleur, mais je me suis souvent promené avec des personnes qui l'avaient ressentie. Comment faire pour l'éviter ? Vous remarquerez ici parmi les merveilleuses dispositions de l'appareil auditif que vous avez sous les yeux, un canal qui va de la bouche au tympan de l'oreille. Ce canal est appelé trompe d'Eustache. Lorsque vous éprouvez l'incommodité en question, en gravissant une montagne, effectuez simplement l'action d'avaler. Ce fonctionnement ouvre la trompe d'Eustache, permet à l'air d'entrer ou de sortir, suivant le cas nécessaire, établit ainsi un équilibre entre l'air extérieur et l'air intérieur, et vous vous trouvez débarrassé de toute douleur Cet effet est dû à ce que Boyle appelait le ressort de l'air.

Il est un autre exemple de ce même ressort de l'air qui vous est, je ne crains pas de le dire, très-familier. Il est connu sous le nom de *Plongeur Cartésien* (1). Le plongeur

(1) C'est le ludion, carafe en verre pleine d'eau dans laquelle flotte une petite figure, qu'on fait monter ou descendre à volonté, sans y toucher, et qui est exploité par les tireurs de bonne aventure dans les fêtes foraines et sur les places publiques.

(Fig. 38) consiste en une petite figure en verre attachée par la tête à une boule creuse. La

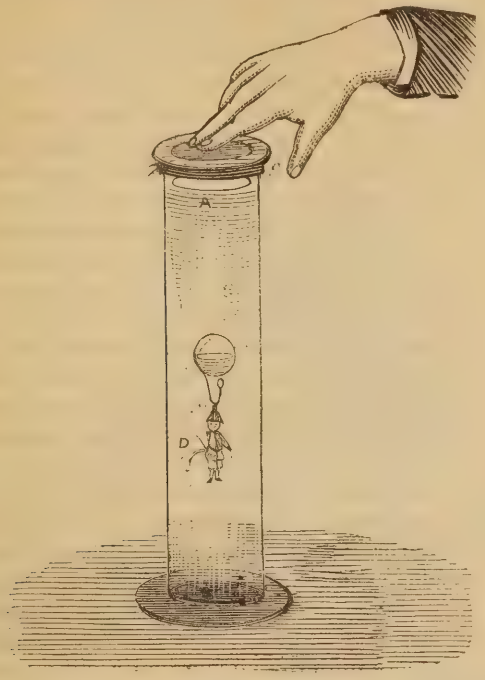


Fig. 38.

figure et la boule sont entièrement fermées, à l'exception d'une petite ouverture qui se trouve dans la queue recourbée D, fixée au corps de la figure. On a introduit une certaine quantité d'eau dans la figure et dans la boule, de sorte que le petit sujet se montre en ce moment un peu plus léger que l'eau dans lequel il est plongé. Dans le bocal A, B, les proportions entre l'air et l'eau sont telles que le plongeur flotte; mais si je presse sur cette feuille de caoutchouc avec laquelle est fermé le sommet du bocal, que ferai-je? Je comprimerai l'air au-dessus de l'eau, car il y a un peu d'air au-dessous de cette feuille de caoutchouc. La compression de l'air est transmise à l'eau, et voici le point qu'il me faut vous rendre clair. L'eau a le pouvoir de transmettre la pression de l'air qui est au-dessus d'elle, et cette pression est transmise au petit plongeur situé au-dessous. Quel est le résultat? C'est que la pression refoule une certaine quantité d'eau dans le plongeur et que, par suite, l'air de l'intérieur de la boule creuse est comprimé, et remplacé jusqu'à un certain point par de l'eau; cela fait que la petit figure devient plus lourde et descend; elle tombe au fond du bocal. Je supprime maintenant la pression sur la feuille de caoutchouc, le ressort de l'air dans l'intérieur de la boule chasse l'eau qui y avait été introduite de force, et la figure monte à la surface.

Laissez-moi faire encore une autre expérience. Je vais presser la couverture de caoutchouc, et, arrivé à un certain point, supprimer soudainement la pression. Qu'arrivera-t-il? Le ressort de l'air de Boyle se mettra de nouveau en jeu. L'air qui a été comprimé dans la boule creuse se dilatera subitement, se détendra aussitôt comme un ressort pressé et chassera l'eau dans la queue comme auparavant, mais comme la queue est recourbée, le ressort de l'air fera pirouetter la petite créature. On peut démontrer l'élasticité de l'air de cinquante manières. Par exemple, voici (Fig. 39) une petite fontaine. C'est un vase sphérique, dans lequel on a ajouté un tube métallique, E F, pourvu d'un robinet. Il est rempli aux deux tiers environ d'eau. J'ai ici une pompe à condensation que je fixe à l'extrémité du tube E, et qui me servira à comprimer l'air dans la fontaine. L'air descendra par le tube E F et viendra s'amasser dans l'espace compris au-dessus de l'eau. Maintenant que j'ai suffisamment comprimé l'air par lui-même dans le corps de la fontaine, je

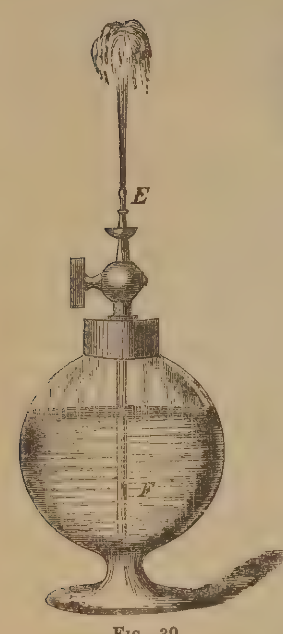


Fig. 39.

ferme le robinet et retire la pompe. Plusieurs fontaines reposent sur ce principe, mais c'est là tout simplement une illustration du ressort de l'air qui a été si complètement étudié par Robert Boyle. En ce moment nous avons la compression de l'air au moyen de ce ressort dont parle Robert Boyle. Le ressort de l'air qui a été refoulé sur la surface de l'eau, expulsera l'eau. J'ouvre le robinet et vous voyez que l'eau est lancée par le tube E F à une hauteur considérable, et qu'elle continue de jaillir jusqu'à ce que le vase soit vide.

Il est une autre expérience imaginée par Boyle sur laquelle je porterai votre attention. Voici deux plaques de marbre qui ont été soigneusement polies, et dont on peut faire glisser les surfaces plates l'une sur l'autre; c'est un moyen connu de les faire adhérer entre elles. Je sens la force d'adhérence s'exercer avec beaucoup d'énergie. Elles doivent adhérer entre elles et se tenir collées ensemble. Or Boyle avait l'idée — et cette idée est venue jusqu'à nos jours — que lorsqu'on fait passer une de ces plaques sur l'autre, et qu'on les met en contact entre elles, on chasse l'air intermédiaire, et que, par suite, la pression atmosphérique de l'extérieur vient en jeu et tient les plaques de marbre accolées l'une à l'autre. Je suis redevable à l'un des plus grands génies mécaniques de notre époque, à sir Joseph Withworth, des deux plaques métalliques qui sont devant vous. Je vais vous montrer leur action. Ces deux plans de fer ont été fabriqués par sir Joseph Withworth et cela d'une manière qui est vraiment tout à fait merveilleuse. Il a produit ce qu'on appelle de vrais plans. Il entra dans la vie avec l'idée de faire des machines aussi parfaites que possible, et sa première préoccupation fut d'obtenir des surfaces irréprochablement planes. J'ai le temps, je crois, de vous décrire complètement le moyen qu'il employa pour arriver à ce but. Il commença d'abord par le procédé le plus simple possible, par celui qui consiste à donner aux surfaces le poli le plus désirable. Puis, il mit une couche de rouge sur une des surfaces, et plaçant celle-ci sur l'autre, il les pressa l'une contre l'autre. Si elles étaient parfaitement polies, le rouge devait les couvrir uniformément toutes les deux; mais il existe toujours de petits creux, des monticules, des éminences qui laissent le rouge en taches, en petits mamelons, et c'est en enlevant ces éminences par le grattage qu'il arriva à ses plans vrais. Lorsque je réunis les deux plans il se produit un effet très-extraordinaire. Le plan supérieur semble flotter comme sur de l'huile, et c'est incontestablement un résultat dû à l'air qui est au-dessous. On a supposé, et c'est l'opinion de Withworth lui-même, que lorsqu'on appuie fortement sur cette plaque, on force l'air sous-jacent à sortir, que la surface supérieure adhère fermement à l'inférieure, et que cet accollement intime de la plaque de dessus avec celle de dessous est l'effet de l'air qui a été expulsé. Plusieurs personnes pensent que ce n'est pas là l'explication du phénomène, et qu'on est en présence d'un cas de forte cohésion moléculaire. Pour résoudre expérimentalement cette question, on a pris la disposition suivante :

Voici deux plaques de Withworth, P, P′ (Fig. 40) elles sont placées sous le récipient d'une pompe à air. Les plans ont été pressés l'un contre l'autre et ils adhèrent fortement ensemble. Au plan supérieur est attaché un poids en plomb de 20 livres; le plan inférieur est tenu par une corde qui glisse dans une ouverture hermétiquement fermée à l'air qui se trouve dans la partie supérieure du récipient. Au moyen de la poignée H je puis soulever les plans avec le poids de plomb qu'elles soutiennent. Le récipient est placé à l'abri de toute introduction d'air sur un plateau circulaire, et mis en communication avec la pompe à air au moyen du tube T. Avec la pompe on a fait le vide dans le récipient, et le plan inférieur avec le poids qu'il supporte se trouve suspendu, adhérant fermement au plan supérieur. Ce serait un poids de 100 livres au lieu d'un de 20 qui serait attaché au plan inférieur, qu'il serait également soutenu par l'attraction puissante

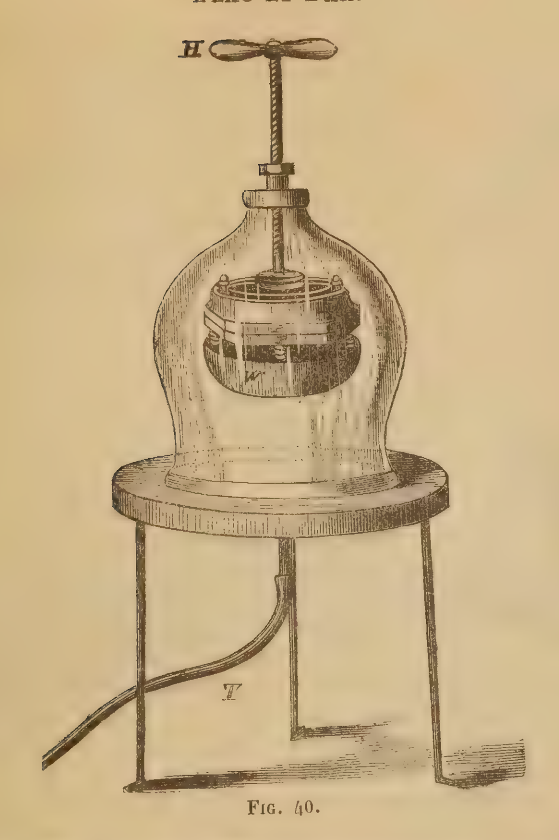


Fig. 40.

des deux surfaces, de sorte que cette force d'adhérence, quelle qu'elle soit, est indépendante de la pression de l'atmosphère. Cette expérience montre spécialement, en tous cas, que Boyle n'avait pas conclu d'une manière exacte; mais le nombre des faits pour lequel il ne s'est pas trompé reste encore bien étonnant.

Il a observé, ainsi que je l'ai dit, les changements qui ont lieu dans la hauteur du baromètre à mercure, et une quantité d'autres phénomènes. On attribue généralement la démonstration que le son ne peut se propager à travers le vide à un homme très-éminent et contre lequel je me garderais bien de dire un mot — à Hawksbee, en 1790 — mais Boyle, près de cinquante ans auparavant, avait mis sa montre sous le récipient de sa pompe à air, et avait observé que lorsque le vide avait été fait le tic-tac de sa montre ne se faisait plus entendre; ainsi, c'est près d'un demi-siècle avant l'époque de Hawksbee que Boyle avait prouvé ce fait. L'erreur qu'il avait commise dans ses conclusions relativement à la cause d'adhérence des surfaces planes, est une chose tout à fait insignifiante en comparaison de la somme de vérités qu'il a établies.

Maintenant que je vous ai fait voir la transmission de la pression dans l'eau au moyen du petit plongeur cartésien, je vais vous montrer une expérience, dont je n'assure pas la réussite, parce que je n'ai pas eu le moyen de la préparer d'avance, n'ayant à ma disposition qu'une seule de ces bouteilles. Il faut savoir si la transmission d'un choc à travers cette eau est suffisante pour produire un effet mécanique frappant qui donne les moyens de montrer la transmission. Voici une de ces gouttes qu'on appelle gouttes de Rupert (larme batavique). C'est une goutte de verre refroidie instantanément, et qui se termine par une longue queue. Ce verre est dans un état tel que la plus petite rupture ou le moindre choc qu'on lui fait subir, la brisure de la longue queue, par exemple, occasionne la réduction en poudre de toute la goutte. Comme je l'ai dit, la rupture de cette larme batavique est accompagnée d'un choc mécanique très-puissant. Voici une bouteille d'eau (B, Fig. 41), je ne sais si elle a été disposée pour produire l'effet demandé. Je veux vous

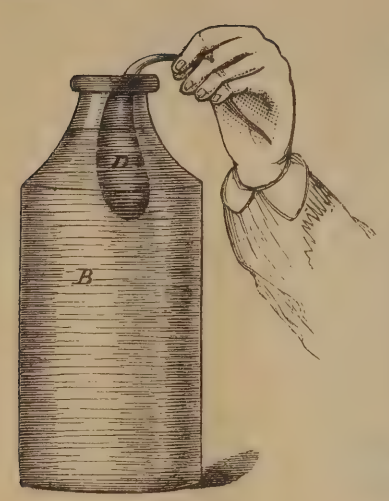


Fig. 41.

montrer non-seulement la transmission d'une pression modérée, mais aussi celle d'un choc à travers l'eau; et si, tenant cette goutte de Rupert (D) dans la bouteille d'eau, je viens à briser la queue, le choc devra se transmettre à travers l'eau, et la bouteille, si l'expérience réussit, devra se briser. Je casse la queue de la larme batavique, et la bouteille, vous le voyez, est mise en pièces. Cette rupture est entièrement due à la transmission de la force à travers l'eau.

Je mets sous vos yeux cette expérience pour vous en faire comprendre une autre de la plus grande importance pratique, et dont je suis redevable à l'obligeance de mon ami le professeur Abel, de Woolwich. Cette expérience, je n'en doute pas, est appelée à avoir dans l'avenir un intérêt capital. Voici une bombe, et je verserai de l'eau dans son intérieur; elle a une grande épaisseur. Voici une charge de poudre et nous lui ferons faire explosion dans le milieu de cette bombe remplie d'eau. Nous mettons, pour nous garantir contre tout accident, la bombe dans une forte boîte métallique. La force sera suffisante pour briser la bombe et je me garderais bien de laisser à cette petite quantité de poudre toute sa liberté d'action dans cette salle sans avoir eu préalablement le plus grand soin d'emprisonner l'appareil. Deux fils électriques partent d'une petite amorce qui est placée dans le centre de la poudre et nous mettrons le feu à lacharge au moyen d'un courant électrique. Si l'expérience réussit, le choc sera transmis à l'eau et brisera la bombe. J'appuie sur ce bouton et fais le contact avec la pile, et vous entendez le bruit de l'explosion; je vais vous en montrer les résultats. La bombe est brisée en morceaux et elle a été réduite à cet état par la force du choc qui a été transmis à l'eau. Je ne sais quel est l'avenir de cette forme de bombe, mais je puis affirmer qu'il est d'une très-grande importance. Des malheurs affreux arrivent souvent dans les mines de houille par l'emploi de la poudre et il est possible, je ne dirai pas que cela est certain, qu'en entourant nos charges de poudre d'eau de cette manière, on évite le danger qui accompagne actuellement l'usage de la poudre dans les mines.

Il me faut maintenant vous parler de la condensation des gaz en tant qu'elle se rapporte à celle de la vapeur. Vous savez que la vapeur aqueuse est très-facilement condensable. Il y a bien longtemps que l'on suppose que l'air même que nous respirons, que l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont les vapeurs de certains corps, et qu'on pourrait les congeler jusqu'à un certain point et les réduire à l'état liquide par la compression. Cela a été fait par deux expérimentateurs, MM. Cailletet et Pictet, qui ont opéré presque simultanément; c'est un des cas dans lesquels on voit deux esprits différents se rencontrer sur le même sujet. L'oxygène a été liquéfié ainsi que l'azote et vous savez que l'air que nous respirons est un composé d'oxygène et d'azote. 100 mètres cubes d'air contiennent 20 mètres cubes d'oxygène et 80 mètres cubes d'azote. Je ne prendrai pas l'atmosphère, c'est-à-dire le composé d'oxygène et d'azote, parce que ces gaz exigent pour leur liquéfaction des appareils que nous n'avons pas les moyens d'employer ici, mais je m'attacherai à un gaz que je vous ai montré dans notre première leçon — celui que j'ai obtenu par l'action d'un acide sur des fragments de marbre, — le gaz acide carbonique. J'ai l'intention de liquéfier ce gaz sous vos yeux dans l'appareil que voici (Fig. 42). B est une forte bouteille en fer, contenant du mercure, dans laquelle est fixé un tube en verre épais, P, T. L'extrémité P du tube est fermée, son extrémité inférieure reste ouverte. Ce tube est maintenu solidement en position par une forte noix en fer qui est vissée dans la bouteille en n, n'. Avant de l'introduire dans la bouteille en fer, le tube en verre a été rempli de gaz acide carbonique pur. Le tube W qui s'ouvre dans la bouteille en fer est relié avec une pompe hydraulique puissante. Nous allons maintenant refouler de l'eau, au moyen de cette

pompe, à travers le tube W, dans la bouteille en fer, et comprimer le mercure dans celui qui contient le gaz. Vous voyez le mercure s'élever de plus en plus à mesure que la pression augmente et il se trouve maintenant dans l'intérieur du tube à 2 pouces environ de son sommet, en g, tout le gaz contenu dans la portion inférieure du tube étant comprimé dans le petit espace gP. Observez le sommet de la colonne mercurielle et vous verrez qu'il s'est amassé en ce point une quantité de liquide, clair et incolore; c'est du gaz acide carbonique liquéfié. Au moyen de cette compression nous avons actuellement changé le gaz en liquide. Vous le voyez maintenant bouillir devant vous, même à cette température. Si j'abaisse la pression, il bouillera encore plus violemment; le liquide disparaîtra et reviendra à l'état de gaz. Si j'augmente la pression, le gaz repassera à l'état liquide.

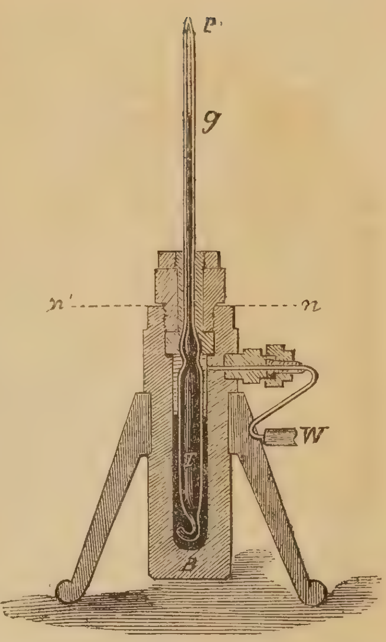


Fig. 42.

Ce que je veux maintenant vous faire remarquer, c'est l'expansion soudaine de cette atmosphère au-dessus de la colonne d'acide carbonique liquide. Si l'on prend une bouteille de champagne, à moitié pleine, laissant l'acide carbonique remplir l'espace au-dessus du liquide, et si on la débouche subitement, on entend une explosion et l'on trouve l'espace, d'abord parfaitement clair au-dessus du liquide, complètement nuageux. Cela est dû au refroidissement par expansion que je vous ai expérimentalement démontré dans une précédente leçon. Je vais maintenant essayer de produire ce nuage dans cet appareil; bien qu'il soit composé d'acide carbonique transparent, il vous paraîtra plus tard presque noir. Pour produire cet effet, il nous faut abaisser très-brusquement la pression, et vous observez que du moment où je le fais l'espace au-dessus du liquide est rempli d'un épais nuage.

J'ai maintenant à vous parler d'un instrument que nous employons dans cette expérience. C'est ce qu'on appelle la presse hydraulique. Vous comprendrez sa construction au moyen de ce dessin (Fig. 43). L'appareil se compose d'un corps de pompe C, à parois

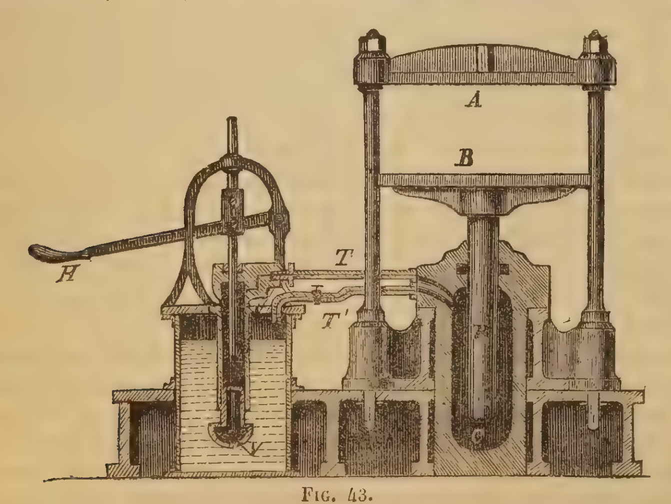


Fig. 43.

très-épaisses, dans lequel peut se mouvoir un long cylindre en fer P à l'abri de toute introduction d'eau. Le piston P porte un plateau de fonte sur lequel on place la sub-

stance à presser. De fortes colonnes en fer supportent un second plateau de fonte A qui est maintenu fixe au-dessus du plateau B. Par un petit tuyau T, le corps de pompe C rempli d'eau communique avec une *pompe d'injection* P′ qui est actionnée au moyen d'un levier H. Lorsque le levier H est soulevé, le piston P′ monte, la soupape V s'ouvre et le cylindre de la pompe est rempli d'eau. Lorsque le levier est ensuite abaissé, la soupape V se ferme, l'eau est refoulée à travers une soupape du tuyau T dans le corps de pompe C, et le piston P portant le plateau B est poussé vers le haut. En répétant cette manœuvre, on peut obtenir une pression énorme. Quand on veut opérer la dépression, on ouvre le tampon à vis inséré dans le tuyau T′, l'eau s'écoule du corps de pompe C, à travers le tuyau T′, dans le réservoir et le piston P reprend en descendant sa position primitive. Le principe de la presse hydraulique consiste simplement à forcer l'eau à passer d'un cylindre étroit dans un cylindre plus grand. Vous avez eu devant les yeux un petit exemple de l'action de la presse hydraulique ; c'est avec elle que nous avons opéré lorsqu'on a fait passer l'acide carbonique de l'état de gaz à celui de liquide, et cela sans que le bras de l'homme ait eu à exercer une très-grande force.

Je vais essayer de briser une barre de fer au moyen de la presse hydraulique. Vous n'avez ici aucune création de force, mais vous avez les moyens d'appliquer la force. Vous pouvez ajouter de la force à de la force, par petites fractions successives jusqu'à ce que vous en obteniez une suffisante pour briser cette barre. Pour arriver à ce résultat, nous disposerons la barre de fer entre le plateau fixe A et le plateau mobile B, et nous ferons marcher le levier H comme nous l'avons dit ci-dessus. Le piston B est soulevé et j'ai maintenant une pression d'une tonne sur cette barre ; vous voyez qu'elle a été cassée en deux. Elle avait été placée sur deux supports et la pression portait sur un point du centre, et il ne m'a pas fallu certes un effort bien extraordinaire pour la briser en deux malgré son épaisseur.

Je veux maintenant mettre sous vos yeux un exemple plus frappant, l'application de la presse hydraulique la plus remarquable, peut-être, qui ait été faite de nos jours. Le monde est redevable à l'illustre ingénieur, sir William Armstrong, de l'introduction de la presse hydraulique dans un grand nombre d'opérations du génie civil. Voici l'idée qu'eut sir Joseph Withworth il y a quelques années, j'eus l'occasion de m'en entretenir avec lui à cette époque, et je reconnus que le problème qu'il s'était posé était énormément difficile. Voici un certain nombre d'échantillons d'acier. En voici un que l'on employait autrefois comme acier fondu ; on l'a coupé en travers et vous voyez qu'il a une structure celluleuse, qu'il est plein de bulles d'air et qu'on ne saurait se fier à de l'acier de cette sorte. Il serait très-dur et très-résistant qu'on ne pourrait avoir confiance en lui parce qu'on ne sait jamais si ces bulles n'existent pas dans sa masse. Voici un autre spémen d'acier à structure parfaitement serrée, sans aucune trace de bulle. Il n'en contient pas une qui permette l'introduction d'une tête ou d'une pointe d'épingle. Il est admirablement compacte. Or, le problème que se proposa sir Joseph Withworth fut de convertir l'acier de vieille fabrication en acier de ce caractère compacte. Et comment fit-il? Il imagina un moule d'une certaine qualité, — un moule qui, ne permettant pas à l'acier fondu de passer à travers ses parois, laissât à tous ces gaz la faculté de les traverser. — Il fit porter une pression énorme sur l'acier lorsqu'il était à l'état de fusion, et produisit ce qui est certainement l'un des plus grands progrès de l'époque — cette qualité compacte d'acier comprimé.

Me voici par ce fait amené à vous parler de l'un des perfectionnements de la presse hydraulique. Withworth met son acier sous pression et en expulse toutes les bulles ; il convertit une matière aciéreuse, pleine de trous et peu sûre, en un acier de ce caractère compacte qui offre toutes les garanties. Maintenant, grâce à sir Joseph Withworth, je suis à même de vous montrer comment il essaie cet acier. Voici une presse hydraulique d'une très-grande puissance, inventée par sir Joseph Withworth lui-même, et nous placerons un morceau du fer Withworth dans l'intérieur de l'appareil. La raison pour laquelle je porte votre attention sur ceci, c'est que j'ai vu il y a quelque temps une pression de 40, 50 ou 60 tonnes par pouce carré appliquée au cylindre en fer que je tiens dans ma main,

qui a été allongé et définitivement divisé. L'appareil hydraulique est disposé de manière à opérer par traction et à exercer un effort sur le cylindre que nous voulons essayer. Ce cylindre a exactement une surface d'un pouce carré, nous allons faire marcher la presse et exercer sur lui une énorme traction. Pendant ce temps, je vais vous expliquer ce qui arrive. Un instant le cylindre résiste à l'effort de traction, et si nous relâchons la pression, il revient à son premier état; mais lorsque la pression est poussée au delà d'un certain point, le fer dépasse ce qu'on appelle sa limite d'élasticité; il commence à s'allonger et puis après un certain temps il se divise en deux. En continuant la traction sur le cylindre en fer, nous avons atteint une pression de 20 tonnes par pouce carré. Ce point est la limite de l'élasticité du fer et vous voyez que le cylindre commence à s'allonger et que son diamètre d'un pouce est réduit à n'être que la moitié; et enfin le cylindre a été brisé en deux. Ce dernier résultat exige une force de 32 tonnes par pouce carré, l'extrémité supérieure de ce cylindre est une surface d'un pouce carré et c'est par conséquent comme si l'ayant vissé par le haut, vous eussiez attaché à sa partie inférieure un poids de 32 tonnes qui aurait été suffisant pour le briser. C'est là ce qu'on appelle la résistance du cylindre, et voici un autre point dont le rôle est d'une très-grande importance et qui est connu sous le nom de *ductilité du cylindre*. La ductilité est mesurée de la manière suivante :

La force nécessaire pour briser un cylindre est mesurée par le nombre de tonnes qu'il faut pour le faire céder : la ductilité est mesurée en plaçant côte à côte avec soin les deux moitiés brisées du cylindre et en évaluant l'allongement de ces deux parties. Cette comparaison indique la ductilité. L'échantillon que nous venons de briser est formé d'un métal très-ductile, mais qui n'est pas d'une grande résistance. Voici un cylindre composé d'acier Withworth qui a une résistance énorme: nous le placerons dans la presse hydraulique et le soumettrons à l'action d'étirage. Il se peut bien qu'on ne réussisse pas à vous montrer la brisure du métal, parce que l'acier est si bon qu'il peut résister à une force de 100 tonnes. En ce moment, on applique une force de 10 tonnes et l'on va continuer d'augmenter la pression; le cylindre supporte maintenant l'effort d'un poids de 80 tonnes; le manomètre l'indique. Vous voyez ce qu'on produit par l'accumulation de petites impulsions, de petits accroissements de force. Nous avons actuellement une pression de 100 tonnes par pouce carré et l'acier a résisté à cette épreuve. Cette force n'est pas capable de briser cet acier.

Et maintenant j'ai fini, je n'ai qu'à vous remercier infiniment de l'attention si soutenue que vous m'avez si bien prêtée pendant le cours de ces leçons. Je ne sache pas avoir jamais professé en ces lieux avec un aussi grand plaisir, car je ne sache pas avoir jamais vu de jeunes auditeurs, — garçons ou filles, — plus attentifs que vous l'avez été pendant tout le cours de ces conférences. J'ai à remercier tous les savants amis qui m'ont aidé dans ma tâche, et spécialement mon excellent et digne préparateur.

Ces six leçons du professeur Tyndall ont paru dans le *Journal of Science*, publié à Londres, et nous devons remercier le directeur de cette intéressante revue de nous avoir autorisé à les traduire et les reproduire dans le *Moniteur scientifique*.

RECHERCHE DE L'ACIDE SALICYLIQUE DANS LA BIÈRE

Par MM. Blas (1).

On met à profit la coloration violette que donne l'acide salicylique avec le chlorure ferrique, et l'on opère soit directement avec la bière, soit après précipitation par le sous-acétate de plomb et élimination de l'excès de plomb du liquide par l'acide sulfurique; on peut aussi agiter la bière avec l'éther qui dissout l'acide salicylique, ou la traiter par une petite quantité de charbon animal, qui s'empare de l'acide salicylique et le cède de nouveau à l'alcool. Tous ces procédés donnent des résultats douteux lorsque la proportion d'acide salicylique est au-dessous de 75 milligrammes à 1 décigramme par litre.

L'acide salicylique ingéré avec la bière apparaît en majeure partie dans l'urine et peut y être décélé directement par le chlorure ferrique; c'est sur ce fait que l'auteur a fondé une méthode de recherche de cet acide dans la bière. On ingère un certain volume de la bière suspecte, on recueille l'urine émise environ trois heures après et on l'examine : à 20 centimètres cubes, on ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer qui précipitent d'abord du phosphate ferrique, et donnent ensuite la coloration violette caractéristique si la bière contenait de l'acide salicylique. On peut déceler ainsi 25 milligrammes d'acide par litre.

M. Blas considère l'addition d'acide salicylique pur à la bière comme parfaitement licite, cet acide, employé en petite quantité, présentant une innocuité complète. Un grand nombre de brasseurs belges s'en servent à la dose de 10 grammes par hectolitre, soit toujours, soit pendant la saison chaude seulement.

M. Aubry recherche l'acide salicylique dans la bière en soumettant cette boisson à la dialyse dans des boyaux en papier parchemin, opération qui sépare l'acide de la majeure partie des matières colorantes et d'autres principes qui masquent la réaction ferrique.

— *Recherche de l'aloès dans la bière et les liqueurs*, par M. H. Borntræger (2). — On agite le liquide avec le double de son volume de benzine, on décante la couche benzénique et on la chauffe doucement avec quelques gouttes d'ammoniaque concentrée : lorsque le liquide contient de l'aloès, l'ammoniaque prend une coloration violet-rouge, qui disparaît par les acides et que l'alcali reproduit.

Nous ferons remarquer que la note *sur l'innocuité de l'acide salicylique* est analysée du Mémoire original, par un des plus savants rédacteurs du *Bulletin de la Société chimique* et qu'aucune protestation n'est élevée par lui contre le dire de M. Blas.

Or, une campagne étant engagée en ce moment par le Comité consultatif d'hygiène sur le danger du salicylage des aliments, le silence que garde ici M. Henninger est presque un désaveu porté contre cette prétention excessive « d'interdire la vente de toute substance alimentaire, liquide ou solide, contenant une quantité quelconque d'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés. » (Voir la circulaire du ministre du commerce et de l'agriculture, *Moniteur scientifique*, mars 1881, p. 299.)

Dr Q.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XIX, p. 43 et *Bulletin de la Société chimique*, nº du 5 juin 1881, t. XXXV, p. 655.

(2) *Zeitschrift für analytische chemie*, t. XIX, p. 165 et *Bulletin de la Société chimique*.

CHIMIE ANALYTIQUE

DOSAGE DE L'URÉE A L'AIDE DE L'HYPOBROMITE DE SOUDE TITRÉ

Par M. le docteur E. Quinquaud,

Médecin des hôpitaux.

Depuis nombre d'années, nous étudions les phénomènes nutritifs de l'organisme vivant dans les deux règnes. (Notes et Mémoires, publiés dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, de la *Société chimique*, de la *Société de biologie* et dans le *Moniteur scientifique*.) Chaque fois que nous avons abordé un nouveau problème, il a fallu créer de nouvelles méthodes d'analyse chimique, ou perfectionner les anciennes; c'est à l'aide de ces moyens d'investigations, que nous avons pu résoudre un certain nombre de questions de chimie physiologique et pathologique.

Aujourd'hui nous poursuivons cette série de travaux, avec la même *méthode systématique*, en étudiant le dosage de l'urée.

La vie est un ensemble de fonctions, qui aboutissent à une transformation de principes immédiats, complexes, et à une dépense de forces, existant sous forme d'affinités dans ces principes mêmes. Ces derniers se fixent sur nos tissus, mais n'y restent pas à demeure; ils sont rejetés au dehors après avoir été modifiés par oxydation lente. Ce n'est point la seule forme de réaction chimique qui se passe dans l'économie; dans le laboratoire, en effet, on obtient par *dédoublement* des corps dérivés de ces mêmes principes; nous avons montré dans un travail sur la dénutrition *expérimentale*, que presque toutes les substances rencontrées dans nos parenchymes, ou les matières excrémentitielles, peuvent être obtenues artificiellement; parmi ces corps, il en est qui sont de puissants toxiques.

D'ailleurs, une même substance peut être obtenue par l'un et l'autre mode de réaction chimique, c'est ce qui a lieu précisément pour l'urée : l'azote possédant une faible affinité pour l'oxygène, tend plutôt à s'unir à l'hydrogène; aussi, l'ammoniaque est-elle un des produits de l'oxydation lente des matières azotées; cependant, ce n'est point sous forme d'ammoniaque qu'il est éliminé de l'économie, mais sous forme d'urée, qui présente avec l'ammoniaque et l'acide carbonique des relations nettes, puisque l'urée est la carbamide, c'est-à-dire du carbonate d'ammoniaque moins de l'eau.

$$\underbrace{Co\left\langle\begin{matrix}O\,AzH^4\\O\,AzH^4\end{matrix}\right.}_{\text{Carbonate d'ammoniaque.}} = Co\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + 2H^2O$$

On pourrait admettre une réaction entre Co^2 et AzH^3 dans le sens de la réaction suivante :

$$\underbrace{Co^2}_{\text{Gaz carbonique.}} + \underbrace{2AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = H^2O + \underbrace{CH^4Az^2O}_{\text{Urée.}}$$

mais ce n'est pas admissible; il serait plausible de songer à une réaction des corps à l'état naissant, et encore ce ne serait là qu'une pure hypothèse.

L'urée semble devoir être produite aussi par *dédoublement*. P. Schützenberger a conclu, d'après le précipité barytique formé de carbonate et d'oxalate, que ces corps sont des érivés de l'urée et de l'oxamide :

$$\underbrace{Co \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Urée.}} \qquad C^2O^2 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

dans lesquels ces molécules semblables et mêlées sont modifiées par substitution, l'hydrogène des groupes AzH^2 pouvant être remplacé par d'autres groupes.

Ces deux modes d'activité chimique, oxydation et dédoublement, permettent bien d'apprécier l'ensemble des phénomènes, mais ils laissent encore obscurs les conditions, les procédés, les détails des réactions, qui se produisent au sein de l'organisme.

Mais laissons-là ces questions théoriques, pleines d'intérêt, pour aborder plus directement notre sujet d'études.

Puisque, dans l'urine, l'urée est le produit de désassimilation le plus abondant, on peut penser, en le déterminant, à posséder une mesure de la dénutrition; il y a donc un grand intérêt théorique et pratique à pouvoir le doser avec une grande exactitude, ainsi s'explique l'ardeur des chimistes pour découvrir un bon procédé analytique : depuis Fourcroy et Vauquelin (1), Prout (2), Dumas (3), Liebig (4), Ed.-W. Davy (5), Rautenberg, Bunsen (6), on trouve les travaux de Knop (7), Gorup-Besanez (8), Millon (9), Heintz (10), Ragsky, G. Bouchardat (11), Leconte (12), Hüfner (13), Gréhant (14), Boymond (15), Bouchard (16), Fenton (17), Apjohn (18), Esbach (19), Regnard, Russell et West (20), Magnier de la Source (21), Tichborne, Musculus (22), A Dupré (23), Foster (24); à ces Mémoires, il faut ajouter les savantes recherches d'Yvon (25) et de Méhu (26).

Depuis nombre d'années, nous avons recours aux divers procédés de ces auteurs; aucun ne nous a satisfait complètement, soit au point de vue de la rapidité d'exécution, soit surtout au point de vue de l'exactitude rigoureuse. Après bien des recherches et des tâtonnements, nous nous sommes arrêté au dosage de l'urée par l'*hypobromite de soude*, après lui avoir fait subir des modifications qui nous paraissent importantes.

Dans une première série de recherches, nous nous sommes servi de la méthode employée par nos devanciers (Knop, Hufner, Yvon, Magnier de la Source, Foster), méthode qui consiste à recueillir le gaz dégagé par l'action de l'hypobromite sur l'urée dans des conditions déterminées.

---

(1) *Annales de chimie*, an VIII, t. XXX, p. 86.
(2) *Annales de chimie*, 1819, t. X, p. 367.
(3) *Annales de chimie*, 1830, t. XLIV, p. 273.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 310.
(5) *Philosophical Magazine*, 4e série, 1854.
(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 375.
(7) *Chemisches Centralblatt*, 1860, p. 258.
(8) *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 421.
(9) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XXVI.
(10) *Annales de Poggendorf*, t. LXVI, p. 114.
(11) Thèse de la Faculté de médecine de Paris, 1869.
(12) Thèse de la Faculté des sciences, 1870.
(13) *Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, 1871, t. III, p. 1.
(14) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, p. 143, 1872.
(15) Thèse de l'École de Pharmacie, 1872.
(16) *Tribune médicale*, 22 janvier 1874.
(17) *Journal of the Chemical Society*, 1874.
(18) *Chemical News*, t. XXI, p. 36.
(19) *Bulletin thérapeutique*, 1874, p. 119.
(20) *Journal of the chemical Society*, 1875, p. 749.
(21) *Bulletin de la Société chimique* de Paris, 1874, t. XXI, p. 291.
(22) *Journal de pharmacie* (Alsace-Lorraine), janvier 1874.
(23) *Journal of the Chemical Society*, mai 1877.
(24) *Journal of the chemical Society*, octobre 1878, p. 471.
(25) *Comptes-rendus de la Société biologique*, p. 247, décembre 1872. Manuel clinique des urines, 1880.
(26) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 1879. De l'urine normale et pathologique, 1880.

Au début de cette étude, nous nous sommes trouvé en présence de grandes divergences, qui portent sur l'uréomètre, la quantité de gaz dégagé pour une même proportion d'urée et sur les proportions d'eau, de soude et de brome, devant entrer dans la solution, qui va servir à la décomposition de l'urée. Ce sont des questions capitales, qui, si elles ne sont pas résolues, rendent le procédé de dosage tout à fait incertain et inexact. M. Yvon a, cependant, atténué une cause d'erreur, en proposant d'employer une solution titrée d'urée; toutefois, indépendamment de l'incommodité par la pratique usuelle, il faudrait posséder une urée pure, dont on fût sûr, car ce corps est altérable, se falsifie même; il faudrait donc au préalable faire une combustion ou rester dans les à peu près; ce que l'on ne doit jamais faire, lorsqu'il s'agit de procédés de dosage, les règles de la chimie analytique s'y opposent.

Frappés de l'insuffisance de l'instrumentation, les chimistes ont essayé de varier les uréomètres, qui sont aujourd'hui si nombreux, mais presque tous imparfaits; ce qu'il faut pour un bon uréomètre, c'est qu'il soit bien gradué, qu'on puisse le placer dans les meilleures conditions possibles pour que le gaz prenne la température et la pression du milieu dans lequel il est plongé; qu'à ces conditions il joigne celle d'être commode et facile à manœuvrer; nous en proposons un qui nous a paru réunir ces avantages.

Un autre point étudié est la quantité de gaz dégagé à 0° et à 760^{mm} pour un poids donné d'urée avec des solutions diverses d'hypobromites : ici le plus grand désaccord existe entre les observateurs. Tandis que Russell et West, en se servant de la solution de Knop (10 grammes dans 25 centimètres cubes de liquide) ont obtenu, dans leurs nombreuses expériences, une perte de 8 pour 100.

Föster (1), avec cette même solution, qu'il nomme solution normale, a obtenu 92.3 pour 100 de l'azote total, en opérant sans l'aide de la chaleur et après avoir laissé en contact l'urée et l'hypobromite pendant quinze minutes.

Le même chimiste fait observer qu'en employant une solution de soude extrêmement concentrée, on obtient 98 pour 100 de l'azote total de l'urée, en opérant sans l'intermédiaire de la chaleur, le gaz ayant été mesuré après quinze minutes de contact; toutefois, il trouve sa solution visqueuse.

Notons que c'est le seul observateur qui ait démontré l'importance de la force des solutions : avec les solutions fortes, on obtient toujours un dégagement gazeux plus considérable qu'avec des solutions moins fortes; quant aux solutions normales, elles donnent une perte de 8 pour 100.

Nos nombreuses expériences confirment complètement la manière de voir du chimiste anglais; toutefois, l'auteur ne donne pas la mesure de la force des solutions, ce qui est urgent dans l'espèce.

C'est alors que nous avons entrepris une marche systématique pour arriver à reconnaître la cause des divergences d'observateurs aussi éminents. Tout, d'abord, il fallait *mesurer* la force des solutions employées, reconnaître en un mot quelle quantité d'hypobromite était employée lors de la décomposition de l'urée, afin de vérifier en premier lieu si la réaction suivante, admise *à priori*, était bien exacte :

$$Co(AzH^2)^2 + 3BrONa = 3NaBr + Co^2 + Az^2 + 2H^2O$$

c'est donc le dosage de l'hypobromite employé, qui doit ici nous préoccuper.

M. Yvon, dans un récent Mémoire, dose l'hypobromite de soude par la quantité d'azote dégagé dans la décomposition de l'urée (2). « Je me suis rendu compte de la proportion d'hypobromite formé, en faisant agir des volumes égaux de solution sur un excès d'urée ou plus simplement d'ammoniaque, et mesurant le volume d'azote dégagé » Or, la quantité d'azote dégagé dépend des rapports de soude et de brome contenus dans la liqueur oxydante ainsi que cela résulte de nos expériences. Tout au plus le procédé pourrait-il

(1) *Journal of the chemical Society*, octobre 1878, p. 471.

(2) *Sur la composition des hypobromites alcalins par le dosage de l'urée* (*Journal de pharmacie et de chimie*, p. 647, juin 1881.

convenir pour une solution d'hypobromite et une solution d'urée toujours les mêmes. Le titre de l'hypobromite varie suivant bien des circonstances, ainsi que les urées elles-mêmes. Ce procédé ne saurait nous satisfaire.

Pour titrer l'hypobromite de soude, nous avons d'abord essayé la méthode classique, employée en chlorométrie : elle consiste à verser l'hypochlorite ou l'hypobromite dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux en présence du sulfate d'indigo. Il y a dans ce procédé plusieurs inconvénients : au moment du dosage, à mesure que l'on fait tomber l'hypobromite alcalin dans le vase à précipité, il faut successivement ajouter de l'acide chlorhydrique de manière à ce que la liqueur arsenicale reste constamment acide.

Après l'addition de l'acide, il se produit une élévation de la température; de plus, on use de l'acide chlorhydrique pur, enfin, les liqueurs deviennent trop étendues; il fallait éviter ces divers inconvénients.

Nous avons alors titré notre hypobromite à l'aide d'une *solution alcaline* d'acide arsénieux; l'arsénite se transforme en arséniate, en présence de l'hypobromite de soude, aussi rapidement que l'acide arsénieux en acide arsénique dans une liqueur acide; la fin de la réaction est encore indiquée par le sulfate d'indigo, dont la couleur jaune verdâtre en solution alcaline cesse instantanément au terme final de la réaction. Nous avons, du reste, vérifié qu'une même quantité d'acide arsénieux en solution alcaline ou en solution acide, avec du sulfate d'indigo jaune verdâtre dans la première et bleu pour la seconde, exigeait rigoureusement la même quantité d'hypobromite, lorsque, dans le premier cas, on allait jusqu'à la décoloration du jaune, et, dans le second, on passait du bleu à la teinte légèrement jaune.

Le dosage des hypobromites par les arsénites peut rendre de grands services et mérite par sa rigueur d'être rangé à côté des méthodes classiques d'analyse chimique.

Avec ce procédé de titrage, il nous était facile de résoudre la question que nous nous étions posée, à savoir : si, comme on l'avait admis, un équivalent d'urée $Co(AzH^2)^2$ exigeait trois équivalents d'hypobromite $3BrONa$. Nous le proposons comme un nouveau procédé de dosage de l'urée. La marche à suivre est simple et rigoureuse; on laisse tomber l'hypobromite de soude dans une solution d'urée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux, puis on ajoute un léger excès d'hypobromite, on est averti par la couleur jaune du réactif; on verse un léger excès d'une quantité connue d'arsénite de soude titré, excès dénoté par la décoloration de la liqueur; on vérifie cet excès en ajoutant une ou deux gouttes de sulfate d'indigo, qui reste jaune dans ce dernier cas; on laisse tomber de nouveau de l'hypobromite jusqu'à décoloration de l'indigo. Si de la quantité totale d'hypobromite employée on retranche l'arsénite versé en excès et exprimé en hypobromite (ce que l'on sait d'après un titrage préalable), on a la quantité d'hypobromite de soude qui a réagi sur l'urée.

Nous démontrerons la rigueur de ce procédé dans la seconde partie de notre Mémoire.

Après des recherches multipliées, nous arrivons à cette conclusion, que les proportions relatives de brome et de soude devant être employées ne sont pas arbitraires. Si l'on fait une solution avec :

Lessive des savonniers.......	100	centimètres cubes.
Brome......................	3	—

on a une solution, qui donne exactement le chiffre théorique $3BrONa$ dans le dosage par les liqueurs titrées.

Nous avons donc à notre disposition deux procédés pour évaluer la quantité d'urée; dans le premier, nous dosons l'urée par les gaz dégagés; dans le second, nous dosons par la liqueur d'hypobromite titré. Ce sont ces deux procédés de dosage que nous allons étudier successivement.

Mais, avant d'entreprendre cette étude, il est indispensable d'indiquer l'urée qui a servi pour la détermination du chiffre théorique.

L'urée sur laquelle nous avons opéré a été titrée pour reconnaître son degré plus ou moins grand de pureté.

Pour cela, nous nous sommes servi de la méthode de Will et Warrentrapp : nous avons pris 0.50 centigrammes d'urée.

L'ammoniaque dégagée, reçue dans une solution d'acide sulfurique à l'équivalent, a neutralisé :

1re expérience...........	16cc.5
2e —	15cc.8
Moyenne........	16cc.2

On a donc :

$$\frac{1000}{17} = \frac{16.2}{x}$$

d'où $x = 0^{gr}.275$ d'ammoniaque.

Or, la quantité théorique dégagée par $0^{gr}.50$ centigrammes d'urée pure et sèche est de $0^{gr}.283$.

L'urée sur laquelle nous avons opéré renferme 97.1 pour 100 d'urée pure et sèche.

PREMIÈRE PARTIE

Dosage de l'urée par la méthode de Knop.

A. — NOUVEL URÉOMÈTRE

Cette méthode, modifiée, a été préconisée en Allemagne, par Hüfner (1); l'appareil consiste en un tube de verre d'une capacité de 100 centimètres cubes, fermé par un bout et divisé en deux parties par un robinet; la partie inférieure est d'une capacité de 11 à 12 centimètres cubes; l'extrémité ouverte est mastiquée au centre d'une soucoupe de verre, qui sert de cuve à eau et dans laquelle on renverse une éprouvette graduée.

Pour faire le dosage, on introduit le liquide que contient l'urée dans la partie inférieure du tube, on ferme le robinet, et l'on remplit d'hypobromite la partie supérieure du tube, puis on verse dans la soucoupe une solution de sel marin ; une éprouvette graduée remplie d'eau est renversée au-dessus du tube. On ouvre le robinet et l'hypobromite se mélange à la solution d'urée, l'azote dégagé se rassemble dans l'éprouvette. On termine la réaction en chauffant légèrement le tube.

M. Yvon, l'un des premiers, a rendu pratique ce procédé : son appareil se compose d'un tube de verre long de 40 centimètres, portant vers son quart supérieur un robinet; la graduation, qui s'étend au-dessus et au-dessous du robinet, est faite en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes; cet instrument est plongé dans une longue éprouvette, contenant du mercure et évasée à sa partie supérieure.

Le robinet ouvert, l'instrument se remplit, on ferme le robinet et on soulève le tube. On le laisse flotter sur le mercure, où on le maintient à l'aide d'un support à collier fixe à l'éprouvette; c'est un baromètre tronqué, dans la chambre duquel on pourra introduire divers liquides sans pénétration d'air.

M. Yvon préconise la solution suivante d'hypobromite :

Brome..................................	5 centimètres cubes.
Lessive des savonniers à densité 1.33....	50 grammes.
Eau distillée...........................	100 —

et, pour titrer, la solution suivante d'urée :

Urée pure et desséchée................	1 gramme.
Eau distillée...........................	500 centimètres cubes.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1871, t. III, p. 2.

Le manuel opératoire consiste à ouvrir le robinet, à laisser pénétrer 5 centimètres cubes de la solution d'urée, de laver le tube, mesurer un peu de lessive de soude étendue d'eau, de réunir ce liquide au premier en ouvrant le robinet.

On fait arriver ensuite 5 à 6 centimètres de la solution d'hypobromite de soude par la même manœuvre que l'urée; la réaction se fait aussitôt. Pour agiter, le tube est retiré du mercure après avoir bouché l'extrémité avec le doigt; on le remet dans la cuvette jusqu'à ce que tout le gaz soit rassemblé dans la chambre; il doit y avoir un excès d'hypobromite, on le reconnaît au liquide qui reste coloré *en jaune*.

On porte ensuite le tube dans une éprouvette pleine d'eau, l'hypobromite s'écoule, on égalise les niveau et on fait la lecture :

On obtient, par exemple, 40 divisions qui représentent................. 1 cent. urée
si un centimètre cube d'urée contient 88................................ x

$$\text{d'où } x = \frac{88}{40} = 2^{\text{gr}}.2, \text{ d'où 22 grammes par litre.}$$

M. Yvon a, dans ces derniers temps, fait construire un uréomètre à eau : il se compose d'un tube à robinet à deux boules dont l'une sert de chambre de réaction : il faut veiller à ce que la boule supérieure ne renferme pas d'eau.

M. Méhu, M. Magnier de la Source ont encore ingénieusement modifié l'uréomètre, nous ne pouvons insister sur ces différentes formes.

L'appareil d'*Esbach* offre un avantage précieux, il permet d'agiter convenablement la solution d'hypobromite et d'urée, mais il a ce désavantage de fournir toujours une perte d'azote; cette perte est facile à interpréter; sous l'influence de la pression, qui se produit dans cet appareil, on comprend bien que la réaction soit incomplète. De plus, il est parfois nécessaire de laisser plusieurs heures en contact l'hypobromite et l'urée pour s'assurer que la réaction est achevée; or, ce tube que l'on ferme avec le pouce ne permet pas facilement de prolonger l'observation plus d'un quart d'heure; la réaction n'est pas complète par suite de l'excès de pression, de plus on perd de l'urée avec le liquide qui s'écoule au moment où l'on ôte le pouce dans la cuve à eau.

Appareils. — Ce sont tous ces inconvénients qui nous ont porté à proposer un nouvel *uréomètre*. L'ensemble du *matériel* comprend : 1° un tube cylindrique, jauge, à robinet; 2° deux pipettes divisées; 3° un petit entonnoir; 4° 20 centimètres cubes de mercure; 5° lessive de soude à 1.33 et du brome.

Le tube uréométrique, fermé à une extrémité, ouvert à l'autre, est long de 36 centimètres, sa largeur de 11 millimètres, sa lumière est environ de 9 millimètres; il est divisé en deux parties par le robinet R, la partie située au-dessous a 32 centimètres, le robinet a environ 13 millimètres de hauteur sur une largeur de 3 centimètres. La seconde portion qui est située au-dessous du robinet est renflée en Hg de manière à contenir environ 10 centimètres cubes de liquide, et à mesurer 18 millimètres de diamètre sur une hauteur de 41 millimètres. L'extrémité qui avoisine le robinet est également renflée et mesure 23 millimètres de longueur. Le canal qui fait communiquer l'extrémité *a* de l'uréomètre avec la partie *b* a 5 millimètres $^1/_2$ de diamètre; le canal du robinet lui-même ne mesure que 3 millimètres.

En second lieu, la pipette mesure 13 centimètres en longueur et $4^{\text{cc}}.^1/_2$ en largeur : elle est divisée en dixièmes de centimètre cube, et en contient deux : elle peut être beaucoup plus simple et présenter deux traits indiquant 1 et 2 centimètres cubes. Celle-ci sert à introduire dans l'uréomètre la solution d'urée; la seconde est destinée à prendre le brome qui doit entrer dans la solution d'hypobromite.

Manuel opératoire.

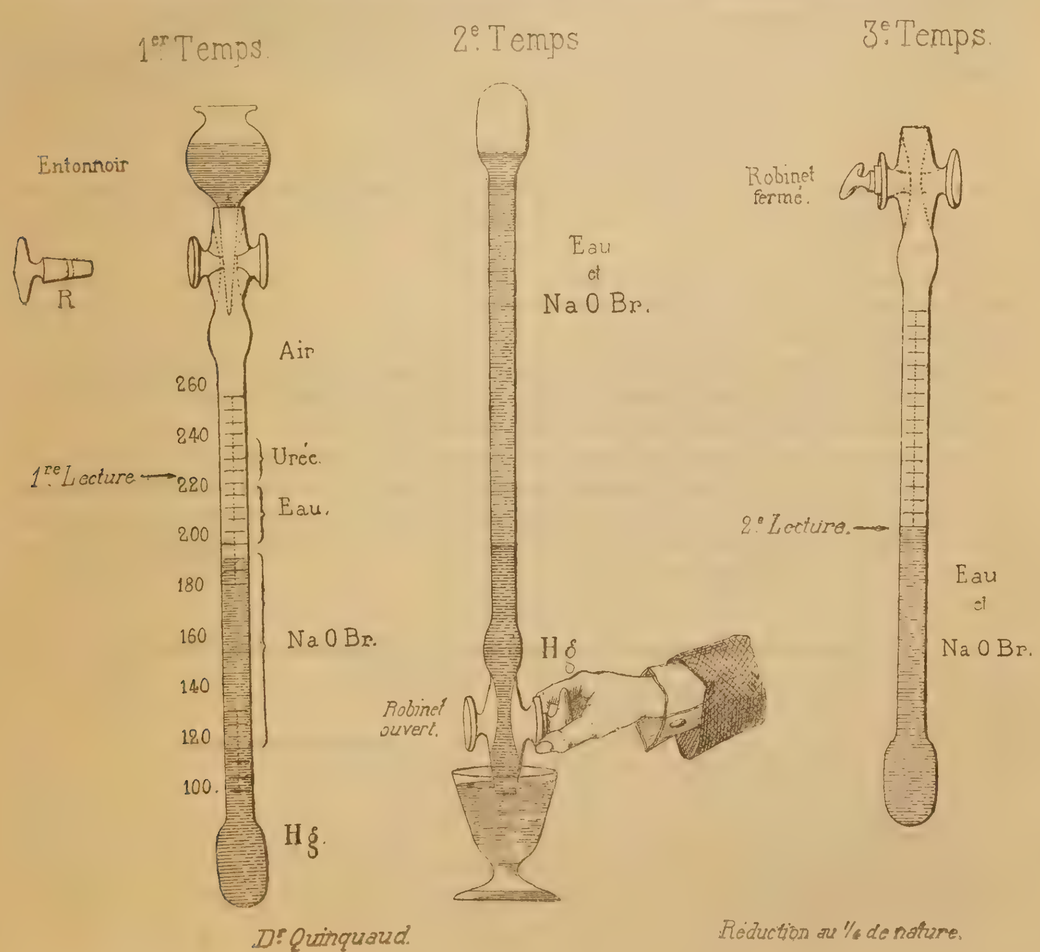
Premier temps. — On introduit, à l'aide d'un petit entonnoir, une quantité de mercure sensiblement égale au volume de gaz, qui sera dégagé; par le même entonnoir on verse solution d'hypobromite, en dernier lieu on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'eau dis-

tillée, qui, en raison de la différence de densité, reste au-dessus de la colonne d'hypobromite; on peut alors ajouter, à l'aide de la pipette graduée, d'un diamètre suffisamment faible, 1 ou 2 centimètres cubes de la solution d'urée ou d'urine, sans que le mélange avec l'hypobromite s'effectue, grâce à la couche d'eau; on ferme alors le robinet R, présentant un canal, dont le calibre très-faible a été préablement évalué.

On a déjà fait une première lecture du niveau d'affleurement de l'hypobromite et de l'eau; on ajoute à cette première lecture 1 ou 2 centimètres d'urine ou de solution d'urée, que l'on fait pénétrer dans l'instrument à l'aide de la pipette. Il faut éviter de verser le liquide dans la portion *a* du tube, car l'écoulement se ferait avec la plus grande difficulté; de plus, il faudrait laver cette portion du tube, sinon il y aurait des pertes.

Le robinet étant fermé, on ajoute de l'eau, de manière à remplir le réservoir *a*, on ferme l'extrémité *e* avec le pouce; voilà le premier temps de l'opération.

Dans le deuxième temps, on retourne le tube de manière que l'extrémité *e* plonge dans la cuve à eau, qui peut être un simple verre à pied; on ôte le pouce; on tourne légèrement le robinet R, de manière à ce que le mercure, sous l'influence de la pression engendrée par l'azote dégagé, s'écoule rapidement dans l'eau de la cuve; lorsque tout le mercure est sorti, l'on ferme de nouveau le robinet. La quantité de mercure introduite dans l'appareil peut être inférieure au volume du gaz, dans ce cas il reste dans le tube une légère pression, supérieure à la pression atmosphérique; mais, c'est insignifiant au point de vue du dosage, ou bien la quantité de mercure est supérieure au volume du gaz qui se dégagera, alors l'excès de mercure s'écoulant est remplacé par un peu d'eau de la cuve.



Après s'être débarrassé de tout le mercure, on peut alors agiter convenablement et laisser en contact le temps que l'on juge nécessaire. Dans ces conditions, il ne s'écoule jamais de liquide pouvant entraîner de l'urée, non encore décomposée. Le tube est ensuite plongé dans une cuve à eau, qui peut être un sceau en zinc rempli d'eau; le gaz prend ainsi la température du bain, qui est appréciée à l'aide d'un thermomètre; on note en même temps la pression atmosphérique au baromètre; on ouvre le robinet sous l'eau, le tube étant placé comme dans le deuxième temps de l'opération; on met la colonne de liquide de l'instrument au même niveau que l'eau de la cuve, on ferme le robinet.

Troisième temps. — Le tube est alors retourné dans la position du premier temps, et, comme dans l'appareil d'Esbach, on fait la *seconde lecture*, quand tout le liquide qui mouille les parois du tube donne un niveau constant. La différence des deux lectures indique la quantité de gaz dégagé à la pression atmosphérique observée et à la température du bain.

Nous voilà munis d'un appareil aussi parfait que possible (voir page 647); mais nous devons nous demander si le contact du mercure avec l'hypobromite, contact qui d'ailleurs ne dure que quelques instants, ne peut amener aucune cause d'erreur. A cet effet, nous avons introduit dans une éprouvette : 1° une colonne de mercure; 2° une certaine quantité d'hypobromite dont nous allons donner la formule, le tout remplissant l'éprouvette, qui, bouchée avec le pouce, a été retournée sur une cuve à mercure; le tout a été laissé en contact pendant vingt-quatre heures; après ce laps de temps, il n'y avait pas trace de bulle gazeuse.

Nous avons été plus loin, comme le démontre l'essai suivant, qui peut être considéré comme une expérience à blanc; on introduit dans l'appareil gradué en dixièmes de centimètre cube :

Hg environ..................................	$10^{cc}.0$
Hypobromite de soude *Q. S.* jusqu'à la division.	$22^{cc}.2$

On ferme, puis on agite vigoureusement pendant un quart d'heure, on plonge l'appareil dans la cuve à eau; le mercure et l'hypobromite étant finalement remplacés par l'eau; la seconde lecture donne $22^{cc}.1$.

Il y a donc eu $^1/_{10}$ de centimètre cube de différence entre les deux lectures, ce qui pourrait être mis sur le compte de la température de la cuve qui a varié d'un $^1/_2$ degré entre les deux observations, la pression étant du reste restée la même.

On peut donc conclure que le simple contact pendant quelques minutes du mercure et de l'hypobromite n'introduit aucune cause d'erreur, en opérant comme nous l'avons indiqué (retournement rapide du tube uréométrique).

Nous pouvons, maintenant, étudier une autre question importante du problème que nous nous sommes proposé de résoudre, celle qui est relative aux conditions diverses qui influent sur le volume de gaz dégagé dans la réaction de l'hypobromite sur l'urée; ces conditions sont multiples et portent sur la pression intérieure, sur la proportion de brome, sur la concentration, etc.

---

a. — **Dégagement de l'azote par une solution d'hypobromite déterminée.**

Prenons, d'abord, la solution suivante :

Solution récente.	Eau distillée.........	100	centimètres cubes.
	Lessive des savonniers.	20	—
	Brome...............	1	—

Dans ces expériences, comme dans celles qui suivront, on n'a pas introduit la correction du canal du bouchon; on s'est débarrassé de cette correction en graissant préalablement le bouchon et introduisant une goutte d'eau qui se maintient par la capillarité et oblitère parfaitement le canal.

1^{re} *expérience* du 25 octobre 1880.

1^{re} lecture (Hg = 100).

Hypobromite, eau.........	262.75
Solution urée.............	10.00
	272.75
2^{e} lecture................	163.00
	109.75 azote dégagé pour $0^{gr}.03$ d'urée.

Température du bain.......	13 degrés.
Hauteur observée..........	$753^{mm}.4$
Température du baromètre.	$15^{o}.5$

D'où $10^{cc}.21$ à 0 degré et à 760 millimètres (1).

2^{e} *expérience.*

1^{re} lecture (Hg = 100.

Hypobromite et eau........	253.0
Solution d'urée............	10.0
	263.0
2^{e} lecture.................	152.0
	111.0

Température du bain.......	13 degrés.
Hauteur observée..........	$750^{mm}.5$
Température du baromètre..	18 degrés.

D'où $10^{cc}.26$ à 0 degré et 760 millimètres.
D'où $3^{cc}.42$ pour $0^{gr}.01$ d'urée.

3^{e} *expérience*, du 28 décembre 1880.

1^{re} lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau........	212.0
Solution d'urée............	10.0
	222.0
2^{e} lecture.................	148.0
	74.0

Température du bain.........	15 degrés.
Hauteur observée............	$752^{mm}.9$
Température du baromètre....	16 degrés.

D'où $6^{cc}.81$ à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où $3^{cc}.41$ pour $0^{gr}.01$ d'urée.

La solution d'urée contient 1 gramme pour 50 centimètres cubes; 1 centimètre cube de cette même solution renferme $0^{gr}.02$ d'urée.

4^{e} *expérience.*

1^{re} lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau........	201.0
Solution d'urée............	10.0
	211.0
2^{e} lecture.................	137.0
	74.0

(1) Nous renvoyons le lecteur aux Tables placées à la fin du Mémoire, pour réduire les volumes observés

D'où $3^{cc}.40$ pour $0^{gr}.01$ d'urée.

La solution d'urée contient $1^{gr}.5$ pour 50 centimètres cubes d'eau, d'où 1 centimètre cube de solution = $0^{gr}.03$ d'urée.

Température du bain.........	15°.5
Hauteur observée............	$752^{mm}.5$
Température du baromètre ...	16 degrés.

D'où $6^{cc}.797$ à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où $3^{cc}.40$ pour $0^{gr}.01$ d'urée.

La moyenne des résultats précédents nous donne $3^{cc}.41$ d'azote dégagé pour 0.01 centigramme d'urée avec la solution précédente, et pour des solutions d'urée qui varient de 30 à 40 grammes par litre.

Remarquons que ce chiffre de $3^{cc}.41$ est précisément celui qu'obtient Leconte (1); voici comment il opérait : 100 grammes de chlorure de chaux sont triturés avec de l'eau et épuisés sur un filtre; à la liqueur, on ajoute 200 grammes de carbonate de soude cristallisé; on filtre pour séparer le carbonate de chaux formé, on lave, et l'on porte le volume à 2 litres; on a ainsi une solution d'hypochlorite; or, celui-ci oxyde rapidement l'urée qui est transformée en un mélange d'azote et d'acide carbonique; ce dernier est absorbé par le réactif alcalin, reste à recueillir sur l'eau l'azote qui va se rendre dans une cloche graduée. On porte à l'ébullition pendant quelques instants le liquide contenant l'urée. Théoriquement $0^{gr}.10$ d'urée devraient donner 37 centimètres cubes d'azote; or, Leconte a remarqué qu'on n'en obtient que 34 centimètres cubes (calculés à 0 degrés et à 760 millimètres), c'est-à-dire $3^{cc}.4$ pour $0^{gr}.01$ centigramme d'urée. C'est le chiffre que nous obtenons avec notre dernière solution.

---

b. — **Variations du volume d'azote avec la pression interne.**

Nous avons déjà vu qu'un des inconvénients du tube d'Esbach était la pression intérieure, qui devait s'opposer dans une certaine limite à la décomposition de l'urée.

Il est facile de vérifier le fait avec le tube même; on introduit dans le tube, avec l'hypobromite et l'eau, 1 centimètre cube d'une solution d'urée qui contient 3 grammes d'urée pour 100 centimètres cubes d'eau distillée.

1^re^ lecture.

Hypobromite et eau........	151.0
Solution d'urée............	10.0
	161.0

On ferme l'orifice, on agite vigoureusement, tout en maintenant le tube fermé avec le pouce, on laisse en contact pendant un quart d'heure, puis l'on a :

2^e^ lecture................	65.5
Ce qui donne,	95.5

Température du bain.........	12 degrés.
Hauteur observée............	$771^{mm}.5$
Température du baromètre....	17°.5

D'où $9^{cc}.13$ à 0 degré et 760 millimètres.

D'où $3^{cc}.04$ pour $0^{gr}.01$, au lieu de 3.4, puisque la solution employée a été :

Eau distillée........	100	centimètres cubes.
Lessive de soude ...	20	—
Brome.............	1	—

A l'aide de notre nouvel uréomètre, nous pouvons vérifier le même fait. En supprimant le mercure, nous avons un appareil d'Esbach perfectionné, puisque nous pouvons laisser la solution d'hypobromite en contact avec l'urée pendant plusieurs heures, si nous le désirons.

---

(1) Thèse de la Faculté des sciences de 1870, p. 19.

Voici d'abord la solution dont nous nous sommes servi :

Eau..................	100 centimètres cubes.	
Lessive des savonniers.	20	—
Brome...............	$0^{cc}.5$	

1^{re} *expérience*, du 15 janvier 1881.

En opérant comme dans notre méthode ordinaire, c'est-à-dire à la pression atmosphérique, nous avions :

1^{re} lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau........	250.0
Solution d'urée...........	10.0
	260.0
2^{e} lecture.................	183.0
	77.0

Température du bain.........	$14°.5$
Hauteur observée............	$753^{mm}.2$
Température du baromètre...	11 degrés.

D'où $70^{cc}.14$ à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où $3^{cc}.50$ pour $0^{gr}.01$ d'urée.

La solution d'urée renferme 2 grammes d'urée pour 100 centimètres cubes d'eau distillée.

2^{e} *expérience*.

En opérant sous pression, on a :

1^{re} lecture.

Hypobromite et eau........	199.0
Solution d'urée............	10.0
	209.0

On laisse en contact pendant une heure, et l'on a :

2^{e} lecture.................	135.0
	74.0

la pression et la température du bain sont restées les mêmes.

Il résulte donc que, sous l'influence de la pression, on a obtenu $7^{cc}.40$ d'azote au lieu de $7^{cc}.70$, bien que nous ayons opéré dans les meilleures conditions possibles pour obtenir le dégagement gazeux.

---

c. — **Variations du volume d'azote avec la proportion de brome.**

La moyenne de quatre expériences concordantes nous a donné, pour 0.01 centigramme d'urée, $3^{cc}.41$ d'azote dégagé par l'action de l'hypobromite de soude, dont nous avons indiqué la formule précédemment.

Si, toutes choses égales d'ailleurs, nous faisons varier la proportion de brome dans une solution, qui contiendra toujours les mêmes quantités d'eau distillée et de lessive des savonniers, nous aurons d'abord :

Eau distillée...........	100 centimètres cubes.	
Lessive des savonniers..	20	—
Brome................	2	—

Cet hypobromite doit servir à décomposer 1 centimètre cube de solution d'urée à 3 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée.

1^re^ expérience.

1^re^ lecture (Hg = 100).

Hypobromite et eau........	258.5
Solution d'urée............	10.0
	268.5
2^e^ lecture.................	164.0
	104.5

Température du bain.........	13 degrés.
Hauteur observée.............	753^mm^.4
Température du baromètre....	15°.5

D'où 9^cc^.67 à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où 3^cc^.22 pour 0^gr^.01 d'urée.

Si, au contraire, on se sert de la solution suivante :

Eau distillée...........	100 centimètres cubes.
Lessive des savonniers.	20 —
Brome................	0^cc^.7

on aura pour 1 centimètre cube de solution d'urée à 2 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée :

Expérience du 15 janvier 1881.

1^re^ lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau........	248.0
Solution d'urée............	10.0
	258.0
2^e^ lecture.................	182.0
	76.0

Température du bain.........	15 degrés.
Hauteur observée.............	752^mm^.3
Température du baromètre....	15°.5

D'où 6^cc^.99 à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où 3^cc^.49 pour 1 centigramme d'urée.

Si l'on a adopté la solution :

Eau distillée...........	100 centimètres cubes.
Lessive des savonniers.	20 —
Brome.................	0^cc^.6

on aura pour 1 centimètre cube d'une solution d'urée à 2 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée :

Expérience du 16 janvier 1881.

1^re^ lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau........	247.0
Solution d'urée............	10.0
	257.0
2^e^ lecture.................	181.0
	76.0

Température du bain.........	12 degrés.
Hauteur observée.............	755^mm^.7
Température du baromètre....	14°.5

D'où 7^cc^.12 à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où 3^cc^.56 pour 1 centigramme d'urée.

Enfin, prenons une solution différente, en diminuant toujours la quantité de brome :

Eau distillée..........	100 centimètres cubes.
Lessive des savonniers.	20 —
Brome................	0^{cc}.4

on aura avec 1 centimètre cube d'une solution d'urée à 2 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée :

Expérience du 13 janvier 1881.

1re lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau........	247.25
Solution d'urée...........	10
	257.25
2^{e} lecture...............	187.00
	70.25

Température du bain......	17 degrés.
Hauteur observée.........	747 millimètres.
Température du baromètre.	14°.5

D'où 6^{cc}.36 à 0 degré et à 760 millimètres.
D'où 3^{cc}.1 pour 18 centigramme d'urée.

Si nous réunissons tous ces résultats, nous aurons le tableau suivant :

Solution.			Azote dégagé pour 1 centigramme d'urée.	
Eau...... 100 centimètres cubes.		2^{cc} de brome.	3^{cc}.22 (*a*)	
Lessive des savonniers à 1.33. 20^{cc}	+	1^{cc} —	3^{cc}.41 (*b*)	Moyenne de 4 expériences concordantes.
		0^{cc}.7 —	3^{cc}.49 (*c*)	
		0^{cc}.6 —	3^{cc}.56 (*d*)	
		0^{cc}.5 —	3^{cc}.50 (*e*)	
		0^{cc}.4 —	3^{cc}.18 (*f*)	

Ainsi, en employant une solution de soude, offrant une concentration représentée par la densité 1009 à + 18 degrés, on obtient, en faisant varier les proportions de brome, des volumes d'azote qui varient eux-mêmes dans de certaines limites ; on obtient ainsi pour 1 centigramme d'urée des volumes d'azote qui acquièrent un maximum pour ne plus le dépasser.

Nous verrons plus loin combien ce fait est important au point de vue du procédé de dosage de l'urée par l'hypobromite, combien il sera utile d'opérer toujours dans des *conditions identiques*.

D'après les expériences qui précèdent, il est facile de comprendre pourquoi les divers observateurs ne sont jamais arrivés au même résultat, chacun ayant modifié à son gré la solution d'hypobromite.

On s'explique pourquoi M. Yvon (1), dans une note sur un nouvel appareil pour le dosage de l'urée, a été amené à dire : « Il (ce moyen) n'est exact qu'à la condition de tenir compte de ce fait que l'hypobromite de soude ne dégage pas tout l'azote de l'urée, mais es 93 centièmes environ, contrairement à ce que j'avais cru d'abord. »

Nous ne pensons pas que M. Yvon se soit trompé dans ses premières recherches ; il est inadmissible qu'avec son habileté bien connue il ait commis une erreur de 7 pour 100 ; il avait probablement opéré avec des solutions qui lui donnaient 98 pour 100, partant plus ou moins analogues à celles qui ont servi à Foster.

Un même observateur peut obtenir des chiffres différents, s'il opère avec des solutions

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1879.

dans lesquelles il fait varier la quantité de brome à ajouter, la soude et l'eau restant les mêmes. Ainsi, l'*Agenda du chimiste*, pour l'année 1881, p. 140, nous donne pour la liqueur de M. Yvon :

Lessive de soude............	30
Eau distillée................	125
Brome........................	5 à 7 grammes.

Ces variations dans la quantité de brome font varier le volume d'azote : de là des divergences ; en effet, si le rapport de la soude en excès à l'hypobromite fourni par les 5 grammes de brome donne 3^{cc}.4, nous sommes absolument certains, d'après ce que nous venons de voir, que les 7 grammes de brome fourniront un nombre moindre.

En tout cas, il est facile de voir que cette formule n'a jamais pu donner le chiffre théorique (3^{cc}.7 d'azote pour 1 centigramme d'urée) comme le suppose l'*Agenda du chimiste* (table 153, p. 140).

Lorsqu'on fait les calculs à l'aide de ces chiffres, on commet en moins une erreur de 7 pour 100 sur l'évaluation par litre de l'urée, que l'on déduit de l'azote recueilli.

M. Yvon, dans son dernier travail, déjà cité, donne la solution suivante :

Eau distillée..........	100 grammes, qui correspondent	à 100 centimètres cubes.
Lessive de soude......	30 à 50 grammes	—	à 20 à 35	—
Brome.................	5 grammes.	—	à 1^{cc}.6	

Avec celle-ci, le même chimiste admet 93 pour 100 de l'azote total dégagé. Il est facile de vérifier que les rapports du brome à la soude et la concentration répondent à l'une des solutions que nous avons citées plus haut et pour lesquelles les volumes d'azote dégagé varient de 3^{cc}.42 à 3^{cc}.50 pour 1 centigramme d'urée soumise à l'action du réactif.

Dans les dosages d'urée qui ont été faits par ce procédé, si les solutions n'ayant pas été toujours les mêmes, les résultats ne sont plus comparables ; de là des erreurs qu'il sera désormais facile d'éviter.

Les résultats que nous venons d'indiquer vont nous permettre de critiquer et d'interpréter l'opinion d'un chimiste très-consciencieux et fort habile, M. Méhu :

« L'addition du sucre de canne à une urine en vue d'obtenir par l'hypobromite tout l'azote de son urée, produit une élévation de température et une dilatation des gaz d'autant plus marquées que la quantité de sucre est plus considérable ; il est de toute nécessité pour obtenir tout l'azote de faire agir l'hypobromite sur le mélange bien homogène de l'urée ou de l'urine avec la solution sucrée employée en suffisante quantité (1). »

Mais l'addition de sucre, d'après nos expériences, diminue la force de l'hypobromite, car une quantité *déterminée* de cet oxydant, qui nous donnait 3^{cc}.4 d'azote, en donnait un volume considérablement moindre après l'addition de sucre de canne. On s'explique ainsi pourquoi l'hypobromite se décolore sous l'influence du sucre de canne, aussi M. Méhu ajoute avec raison : « L'emploi du sucre réclame en même temps une proportion plus considérable d'hypobromite (2). »

Il est maintenant facile de nous expliquer pourquoi M. Méhu obtient : 1° moins d'azote ; 2° plus d'azote après addition de sucre, mais en usant suffisamment de ce nouvel hypobromite.

SOLUTION DE M. MÉHU

Eau....................	100	centimètres cubes.
Lessive des savonniers.	100	—
Brome..................	10	—

On voit que le rapport du brome à la soude, rapport donné par M. Méhu, est précisément celui de notre solution (*a*). En tenant compte de la concentration, donc il devrait obtenir 3^{cc}.22 pour 1 centigramme d'urée.

(1) *L'urine normale et pathologique*, par le docteur C. Méhu, p. 140.
(2) Méhu, p. 141.

En ajoutant du sucre de canne, on diminue la force de l'hypobromite ; c'est comme si l'on diminuait le rapport du brome à la soude ; autrement dit, on tombe soit sur notre solution (*b*), soit sur nos solutions (*c*) et (*d*), donc le dégagement gazeux doit être plus considérable.

Si l'on a ajouté trop de sucre, on peut alors tomber sur la solution (*f*) qui ne dégage plus que $3^{cc}.18$ d'azote par centigramme d'urée. On voit ainsi quelle peut être l'influence de l'addition de sucre.

Nous rejetons la solution d'hypobromite de soude de M. Méhu, parce qu'il y entre deux fois trop de brome et que, pure, elle donnerait pour son état de concentration le minimum d'azote ; nous ne doserons pas l'urée par son procédé, qui consiste à ajouter du sucre à l'urine, parce que le pouvoir décomposant de l'hypobromite varie avec la quantité de sucre ajouté, et que le rapport de la quantité de sucre additionné et du pouvoir décomposant de l'hypobromite n'a pas été fixé ; que ce rapport est d'autant plus important à connaître dans le cas des urines diabétiques, que le titre de l'hypobromite, oxydant énergique, diminue rapidement avec de petites quantités de glucose, réducteur énergique. Nous avons vérifié qu'en ajoutant une petite quantité de glucose à de l'hypobromite de soude, le titre de celui-ci, déterminé par l'arsénite de soude, était tombé de moitié au bout d'une heure et n'avait plus aucune valeur après deux heures.

---

d. — **Variations de l'azote dégagé avec la concentration.**

Si l'on opère avec la solution suivante :

Lessive des savonniers.	100	centimètres cubes.
Brome................	5	—

on aura pour 1 centimètre cube de solution d'urée à 4 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée :

Expérience.

1re lecture (Hg = 160).

Hypobromite, soude et eau.	285.5
Solution d'urée............	10.0
	295.5
2e lecture.................	141.5
	154.0

Température du bain..........	14 degrés.
Hauteur observée	$752^{mm}.3$
Température du baromètre.....	16°.5

D'où $14^{cc}.23$ à 0 degré et 760 millimètres.
D'où $3^{cc}.56$ pour 1 centigramme d'urée.

Si l'on rapproche ce résultat de celui obtenu précédemment, en opérant sur de l'hypobromite renfermant 1 centimètre cube de brome pour 20 centimètres cubes de lessive des savonniers, on a :

1re solution.	Eau............... 500^{cc} Lessive de soude... 100^{cc} Brome............. 5^{cc}	Azote dégagé.	$3^{cc}.41$	92.1 pour 100.
2e solution.	Lessive de soude... 100^{cc} Brome............. 5^{cc}	Azote dégagé.	$3^{cc}.56$	96.2 pour 100 titré.

Il ressort bien nettement de ces expériences que la concentration a eu pour effet d'augmenter la quantité d'azote dégagé.

Il y avait lieu de penser qu'en augmentant la concentration d'une solution qui donnait

le maximum d'azote, on se rapprocherait de la solution qui devait donner le chiffre théorique.

Nous avons vu précédemment qu'avec une solution de soude, ayant 1009 de densité et pour rapport du brome à la soude 0cc.6 : 20 centimètres cubes, c'est-à-dire avec le liquide suivant :

Eau..................	100	centimètres cubes.
Lessive de soude.......	20	—
Brome................	0.6	—

on avait azote dégagé 3cc.56.

Si donc on augmente la concentration, en supprimant l'eau, sans modifier le rapport du brome à la soude 0cc.6 : 20 centimètres cubes, il est probable, d'après les résultats que nous venons d'obtenir, que le volume d'azote dégagé se rapprochera encore du chiffre théorique.

Or, l'expérience justifie ce mode d'interprétation de la manière la plus complète.

Si l'on fait une solution avec :

Lessive de soude......	100	centimètres cubes.
Brome................	3	—

et que l'on fasse dans le grand tube la réaction avec 2 centimètres cubes de solution d'urée à 2 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée, on aura les résultats suivants :

Expérience du 1er mai 1881.

1re lecture (Hg = 150).

Hypobromite et eau. 20.......	243.0
Solution d'urée...............	20.0
	263.0
2e lecture après une heure.....	102.0
	161.0
Correction du canal du robinet.	0.8
	160.2

Température du bain.........	15 degrés.
Hauteur observée.............	752mm.4
Température du baromètre....	17 degrés.

Ce qui donne 14cc.8 pour 0gr.04 d'urée ;

Expérience de vérification le 2 mai 1881.

On a opéré dans le petit tube uréométrique avec 1 centimètre cube d'urée à 2 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée ; la solution d'hypobromite de soude est la précédente récemment faite :

1re lecture (Hg = 80).

Hypobromite et eau. 10.......	135.0
Solution d'urée................	10.0
	145.0
2e lecture.....................	65.0
	80.0

Température du bain.........	15 degrés.
Hauteur observée............	748mm.2
Température du baromètre ...	15°.5

Ce qui donne 7cc.42 à 0 degré et à 760 millimètres.

Le chiffre théorique est 7.40

On a donc :

1re observation,	pour 0gr.04 d'urée,	14cc.74 d'azote, d'où	3cc.685	pour 1 centigramme d'urée.
2e —	pour 0gr.02 —	7cc.42 —	3cc.710	—
Moyenne de deux observations concordantes.			3cc.698	

De déductions en déductions, nous sommes arrivé à obtenir le chiffre théorique et à démontrer du même coup quelles sont les conditions dans lesquelles il faut se placer pour que le résultat soit constant. Foster avait annoncé avoir déjà obtenu 98 pour 100 de l'azote total; pour lui la concentration jouait seule un certain rôle, il n'avait pas précisé davantage; il ne donne d'ailleurs dans son Mémoire aucun détail des observations.

Nous avons surabondamment démontré qu'il fallait réunir deux conditions : 1° un certain rapport entre les proportions de brôme et de soude; 2° une concentration suffisante.

On peut se rendre compte de l'influence de ces causes dans le tableau suivant, qui indique aussi les phases par lesquelles nous avons passé :

1re phase.

			Azote dégagé.
1re solution.	Eau	500 centimètres cubes.	—
	Lessive de soude.	100 —	3.41
	Brome	5 —	
2e solution.	Eau	500 centimètres cubes.	
	Lessive de soude.	100 —	3.56
	Brome	3 —	

2e phase.

			Azote dégagé.
3e solution.	Lessive de soude.	100 centimètres cubes.	—
	Brome	5 —	3.56
4e solution.	Lessive de soude.	100 centimètres cubes.	3.698
	Brome	3 —	

Ces résultats seront vérifiés de la façon la plus nette dans la seconde partie de notre Mémoire. En effet, nous verrons, en titrant par l'arsénite de soude la quantité d'hypobromite nécessaire à la décomposition d'un centigramme d'urée, que la relation :

$$Co(AzH^2)^2 + 3NaBrO = 3NaBr + 2Co^2 + 2Az + 2H^2O$$

admise *à priori*, ne se vérifie que pour une solution déterminée d'hypobromite; en général, surtout avec les solutions dont on se sert en Allemagne et en Angleterre, on n'obtient jamais les trois équivalents d'hypobromite qui doivent théoriquement servir à la décomposition d'un équivalent d'urée.

Au contraire, quand on se sert de la dernière solution, qui nous donne le chiffre théorique en azote, on titre alors *seulement* et *exactement* 3 équivalents d'hypobromite de soude, qui ont été employés à la décomposition d'un équivalent d'urée.

En résumé, étant donnée une solution d'hypobromite ayant une certaine concentration, nous avons montré comment variait le dégagement de l'azote avec les diverses proportions de brome et de soude.

Ayant ensuite pris un hypobromite qui, pour un certain rapport de brome et de soude, nous donnait le maximum d'azote dégagé, 3cc.56 pour 1 centigramme d'urée, nous étions certain, en augmentant la concentration de ce premier hypobromite, de nous rapprocher encore davantage du chiffre théorique; la déduction a été vérifiée par l'observation. De plus, en titrant par l'arsénite de soude la quantité d'hypobromite employée, nous obtiendrons 3 équivalents d'hypobromite pour 1 équivalent d'urée, mais *seulement* avec la solution qui dégageait le chiffre théorique d'azote.

e. — **Interprétation des résultats précédents.**

On peut se demander comment nous sommes arrivé à prévoir qu'il était indispensable de déterminer exactement les proportions de brome dans la préparation des hypobromites.

Depuis Knop, qui le premier avait indiqué la réaction de l'hypobromite, tous les expérimentateurs avaient augmenté la proportion de brome, partant sans doute de cette idée absolument inexacte, à savoir que plus il y aurait de brôme, plus leur solution deviendrait apte à décomposer l'urée suivant la formule chimique.

Nous avons été amené à limiter la proportion de brome d'après d'anciennes recherches sur l'action de chlore sur l'urée.

Les ouvrages classiques indiquent qu'une solution aqueuse d'urée se décompose par le chlore gazeux en acide carbonique, azote et acide chlorhydrique, d'après l'équation suivante :

$$Co(AzH^2)^2 + H^2O + 3Cl^2 = Co^2 + Az^2 + 6HCl$$

De plus, si l'on fait agir sur une solution d'urée le *chlore en solution*, autrement dit, si l'on opère en présence de l'eau, la décomposition est la suivante :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2Ho + 6Cl = 2Co^2 + 2Az + 6HCl \text{ (1)}$$

On sait qu'en ajoutant de l'eau de chlore à une solution d'albumine, celle-ci fixe de 6 à 12 pour 100 de chlore.

Partant de là, nous avons pensé qu'une réaction semblable se produirait avec l'urée. Voici ce qui se passe : non-seulement l'urée en solution fixe le chlore de l'eau de chlore *sans se décomposer aucunement*, mais l'affinité est considérable entre ces deux corps. Si l'on ajoute, en effet, une ou deux gouttes de sulfate d'indigo dans une solution d'urée, on versera 20 à 30 centimètres cubes d'eau de chlore avant d'atteindre la décoloration, tandis qu'en l'absence d'urée quelques gouttes d'eau de chlore décolorent les deux gouttes de sulfate d'indigo.

En outre, on n'observe aucun dégagement gazeux.

Partant de là, nous avons tout d'abord invoqué cette affinité de l'eau de chlore à l'égard de l'urée pour donner un procédé de dosage de l'urée par une solution titrée d'eau de chlore.

Ce procédé est délicat, difficile à exécuter, et n'est point suffisamment rigoureux ; il semble, en effet, que l'urée fixe des proportions variables de chlore se comportant comme les matières albuminoïdes, qui fixent tantôt 6, tantôt 12 pour 100 de chlore.

Voici quelques résultats :

Pour titrer l'eau de chlore en millièmes d'équivalent de chlore, on a commencé par préparer une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, telle que 10 centimètres cubes de cette solution correspondent à $^1/_{1000}$ d'équivalent de chlore.

L'équivalent de l'acide arsénieux étant 99, si l'on en fait une solution avec :

Acide arsénieux.........	4gr.95
Acide chlorhydrique pur.	35 à 40 grammes.
Eau distillée...........	*Q. S.* pour parfaire 1 litre.

20 centimètres cubes de cette solution renferment $^1/_{1000}$ équivalent d'acide arsénieux.

Et par suite 10 centimètres cubes seront transformés par $^1/_{1000}$ équivalent de chlore.

L'équivalent de l'urée étant 60, si l'on fait une solution à 3 grammes pour 100 centimètres cubes d'eau distillée, il en résultera que 2 centimètres cubes de cette solution renfermeront 6 centigrammes d'urée, soit $^1/_{1000}$ équivalent.

Nous pouvons, maintenant, essayer de voir ce que donnera le titrage de l'urée par l'eau de chlore.

---

(1) Yvon, *Manuel clinique de l'analyse des urines*, 1880, p. 48.

ESSAIS DE TITRAGE DE L'URÉE PAR L'EAU DE CHLORE

Pour faire ces essais, on commence par ajouter à une solution d'urée une ou deux gouttes de sulfate d'indigo, puis, à l'aide d'une burette graduée, on verse peu à peu l'eau de chlore jusqu'au début de la décoloration de l'indigo. Il faut remarquer que le chlore ne décolore pas l'indigo instantanément; il est bon, lorsqu'on arrive à la limite, d'ajouter le chlore lentement et attendre quelques minutes pour que l'eau de chlore ait le temps de décolorer, si la fin de la réaction est arrivée.

On s'assure alors en ajoutant une nouvelle goutte d'indigo que l'urée n'absorbe plus de chlore.

Quand la quantité d'eau de chlore que l'on ajoute pour amener de nouveau la décoloration sera égale à celle que nécessite la même goutte dans la même quantité d'eau, on sera sûr de la fin de l'opération.

Mais la décoloration dans une liqueur étendue ne se faisant pas instantanément, ce mode de dosage n'est pas suffisamment précis; il permet cependant de reconnaître qu'un équivalent d'urée fixe sensiblement 2 équivalents de chlore.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — TITRAGE DE LA LIQUEUR ARSENICALE.

10 centimètres cubes de liqueur arsenicale + une goutte d'indigo sont décolorés par 16^{cc}.8 d'eau de chlore.

1re expérience. — Réaction de l'eau de chlore sur l'urée.

Pris 1 centimètre cube d'une solution d'urée qui contient 0^{gr}.02 + 2 gouttes d'indigo; on ajoute de l'eau de chlore jusqu'à ce que le sulfate d'indigo vire à la teinte légèrement jaune. A ce moment, on trouve qu'on a introduit 12^{cc}.8 d'eau de chlore.

Le titrage des 2 gouttes d'indigo dans la même quantité d'eau = 0^{cc}.7.

Le titrage de 2 gouttes d'indigo dans le liquide précédent = 0^{cc}.9.

Donc, l'eau de chlore ajoutée aurait dû être 12^{cc}.8 + 0.2 = 13 centimètres cubes.

D'où, avec la correction 0^{cc}.7 pour les 2 gouttes d'indigo, on aura 13^{cc}.0 — 0.7 = 12^{cc}.3 d'eau de chlore absorbée pour 0^{gr}.02 d'urée.

Et, par suite, 36^{cc}.9 d'eau de chlore pour 0^{gr}.06 d'urée = $^1/_{1000}$ d'équivalent.

Dans la liqueur arsenicale, 1 goutte d'indigo est décolorée par 1 goutte d'eau de chlore.

D'autre part, sachant que 16^{cc}.8 d'eau de chlore = $^1/_{4000}$ d'équivalent de chlore, on a le rapport suivant :

$$\frac{\text{Urée}}{\text{Chlore}} = \frac{36.9}{16.8} = 2.20$$

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

On prend 2 centimètres cubes de solution d'urée qui contiennent 0^{gr}.04 d'urée, on y ajoute 2 gouttes de sulfate d'indigo.

On y verse peu à peu l'eau de chlore au même titre que dans la première expérience, on s'arrête à la décoloration, on note 24^{cc}.6.

On met de nouveau dans ce liquide 2 gouttes d'indigo qui nécessitent en eau de chlore 1^{cc}.6 pour qu'il se produise une nouvelle décoloration.

Comme la correction de 2 gouttes d'indigo est égale à 0^{cc}.7 de chlore, il en résulte que l'on était resté dans la première addition de chlore au-dessous de 1^{cc}.6 — 0.7 = 0.9.

On aurait donc dû ajouter 24^{cc}.6 + 0^{cc}.9 = 25^{cc}.5 d'eau de chlore.
Correction de 2 gouttes d'indigo. 0^{cc}.7

Donc, on obtient en dernier lieu.......... 24^{cc}.8 d'eau de chlore pour 0^{gr}.04 d'urée, c'est-à-dire 37^{cc}.2 pour 0^{gr}.06.

Donc, nous pouvons établir les rapports suivants :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{Cl} = \frac{37.2}{16.8} = 2.21$$

Il est facile de constater que, pour une eau de chlore d'un titre déterminé, et quelle que soit la proportion d'urée, le rapport de l'urée au chlore absorbé reste sensiblement le même; il est égal à 2.20, 2.21.

Reste à déterminer un autre facteur du problème; il s'agit de savoir si le rapport de l'urée au chlore varie lorsque l'eau de chlore change de titre.

TROISIÈME EXPÉRIENCE. — TITRAGE DE LA SOLUTION D'EAU CHLORÉE.

On ajoute 1 goutte d'indigo à 10 centimètres cubes de liqueur arsenicale, on trouve que ces 10 centimètres cubes sont décolorés par $30^{cc}.5$ d'eau de chlore; le titre est donc bien différent de celle qui précède, le titre étant de 16.8.

Réaction de l'eau de chlore sur l'urée.

On prend 1 centimètre cube de solution d'urée, qui renferme $0^{gr}.02$ d'urée, on y ajoute 3 gouttes d'indigo.

L'eau de chlore versée est de...... $25^{cc}.2$
La correction de l'indigo est. $1^{cc}.2$
On obtient donc.................. $24^{cc}.0$ d'eau de chlore pour $0^{gr}.02$ d'urée.
D'où 72 centimètres cubes d'eau de chlore pour $0^{gr}.06$ d'urée.

Donc :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{Cl} = \frac{72^{cc}.0}{30^{cc}.5} = 2.36$$

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

On prend 10 centimètres cubes de liqueur arsenicale, à laquelle on ajoute 1 goutte d'indigo, puis de l'eau de chlore; en allant jusqu'à la décoloration, on arrive à $10^{cc}.8$.

Réaction de l'eau de chlore sur l'urée.

Pris 1 centimètre cube de solution d'urée qui contient $0^{gr}.02$ d'urée, plus 2 gouttes de sulfate d'indigo :

L'eau de chlore absorbée est de. $7^{cc}.9$
La correction de l'indigo est de. $0^{cc}.6$
Reste donc...... $7^{cc}.3$ pour $0^{gr}.02$ d'urée.

D'où $21^{cc}.9$ pour $0^{gr}.06$ d'urée, ce qui permet d'établir les rapports suivants :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{Cl} = \frac{21^{cc}.9}{10^{cc}.8} = 2.02$$

Si l'on résume ces résultats dans un tableau, on aura ce qui suit :

Titre de l'eau de chlore.	Rapport $Co(AzH^2)^2$: Cl.
10.8	2.02
16.8	2.20
30.5	2.36

On aurait donc un procédé de dosage de l'urée par liqueur titrée à l'aide de l'eau de chlore. Il suffirait de déterminer le rapport de l'urée au chlore pour une eau chlorée d'un titre déterminé; les résultats sont d'autant plus sensibles que l'eau de chlore est plus active.

Mais la préparation de l'eau de chlore, qui s'altère assez rapidement, est une opération un peu longue, ce qui rend le procédé de titrage peu pratique. Aussi l'avons-nous avantageusement remplacé par le dosage à l'hypobromite de soude en liqueur titrée.

SECONDE PARTIE

Dosage de l'urée par liqueur titrée à l'hypobromite de soude.

Lorsque l'hypobromite de soude réagit sur l'urée, on admet que celle-ci se décompose en azote et en acide carbonique d'après la relation :

$$Co(AzH^2)^2 + 3NaBrO = 3Na.Br + Co^2 + Az^2 + 2H^2O$$

Dans cette hypothèse, 3 équivalents d'hypobromite sont nécessaires à la décomposition complète d'un équivalent d'urée.

Si l'on a une solution d'hypobromite titrée par l'acide arsénieux; si, de plus, on emploie un excès de cette solution, en titrant l'excès après la décomposition de l'urée, on aura l'hypobromite qui a réagi sur l'urée et par suite cette dernière.

Dans la première partie de notre Mémoire, nous avons démontré qu'à l'aide d'une solution d'hypobromite faite d'une manière quelconque, on n'obtient pas en général le chiffre théorique d'azote. Par suite, il y avait lieu de penser que la quantité d'hypobromite employée effectivement serait aussi inférieure au chiffre théorique 3NaBrO, si l'on se servait des solutions d'hypobromite qui avaient donné des pertes d'azote.

D'après ce qui précède, il devenait indispensable d'étudier, dans cette seconde partie, deux points principaux.

Rechercher tout d'abord les proportions de brome et soude nécessaires à la vérification de la relation théorique.

Celle-ci trouvée, il faudra l'appliquer au dosage de l'urée. Voyons en premier lieu comment nous titrerons dans ce procédé l'excès d'hypobromite employé.

A. — Détermination de la quantité d'hypobromite en excès.

Dans les méthodes ordinaires chlorométriques, on titre les hypochlorites à l'aide d'une solution d'acide arsénieux en liqueur acide. Penot (1) avait déjà titré les hypochlorites avec des solutions d'arsénite de soude. Dans sa méthode, il déterminait l'hypochlorite en excès en prenant une goutte du liquide et l'appliquant sur le papier amidonné et ioduré. Ce procédé est long et pas suffisamment exact.

Dans notre procédé, nous titrons les hypobromites à l'aide d'une solution alcaline d'arsénite de soude.

En ajoutant dans une telle solution une goutte de sulfate d'indigo, celui-ci prend une belle coloration jaune verdâtre.

Quand on ajoute l'hypobromite, la couleur jaune diminue d'abord d'intensité, et lorsqu'on arrive au *point limite*, le jaune est instantanément décoloré.

On peut encore rendre la réaction plus sensible, en ajoutant une nouvelle goutte d'indigo AVANT d'arriver à la fin de la réaction.

La sensibilité de la fin de l'opération est aussi nette que celle qui se produit sur le sulfate d'indigo en solution acide.

D'ailleurs, nous allons d'abord vérifier qu'on arrive exactement au même résultat en titrant l'hypobromite dans une solution acide ou dans une solution alcaline d'acide arsénieux.

On fait ces deux solutions dans les proportions suivantes :

Liqueur acide.	Acide arsénieux.....	4gr.95
	Acide chlorhydrique.	35 à 40 grammes.
	Eau distillée........	*Q. S.* pour 1 litre.

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1862.

Liqueur alcaline.	Acide arsénieux........	4gr.95
	Carbonate de soude sec.	2gr.65
	Eau distillée..........	*Q. S.* pour 1 litre.

Il est facile de voir que ces deux solutions sont au demi $^1/_{1000}$ à de l'équivalent de l'acide arsénieux.

Si l'on titre une solution d'hypobromite faite avec :

Lessive des savonniers.	50	centimètres cubes.
Eau distillée..........	100	—
Brome................	5	—

1° 20 centimètres cubes de la liqueur arsenicale acide, colorés par une goutte d'indigo exigent :

1cc.6 d'hypobromite.

2° 10 centimètres cubes de la liqueur d'arsénite de soude, colorés par une goutte d'indigo, et auxquels on ajoute quelques gouttes de lessive des savonniers, jusqu'à la teinte vert jaunâtre, ces 10 centimètres cubes exigent 0cc.8 d'hypobromite.

On arrive exactement au même résultat pour le titrage de l'hypobromite en liqueur acide et en liqueur alcaline.

Or, le titrage de l'hypobromite en solution alcaline nous était indispensable pour résoudre le problème suivant : déterminer la proportion d'hypobromite de soude qui aura servi à décomposer un poids connu d'urée.

La méthode vraiment rigoureuse est la suivante :

A un grand excès d'hypobromite de soude, à 50 centimètres cubes, par exemple, on ajoute peu à peu un poids déterminé d'urée.

Si les 50 centimètres cubes d'hypobromite de soude, évalués en arsénite de soude, qui a une valeur connue avant l'action de l'urée, valent moitié moins lorsqu'on s'en est servi pour décomposer la carbamide; on peut donc évaluer facilement ainsi la quantité d'hypobromite employé.

Premier exemple.

On fait la solution suivante :

Eau....................	90	centimètres cubes.
Lessive de soude........	25	—
Brome..................	1.2	—

Dans 30 centimètres de cet hypobromite, on verse 2 centimètres cubes d'une solution d'urée qui contiennent 0gr.04.

Lorsque la réaction est achevée, on étend d'eau de manière à faire 50 centimètres cubes de liquide.

Si, alors, on titre l'hypobromite avec une solution d'acide arsénieux au demi $^1/_{1000}$ d'équivalent, on a :

10 centimètres cubes solution arsenicale exigent 2cc.6 d'hypobromite.

d'où :

115cc.08 solution arsenicale exigent 30 centimètres cubes du même hypobromite.

En second lieu, titrant l'hypobromite auquel on avait ajouté l'urée, on a :

10 centimètres cubes de la solution arsenicale = 9cc.25 d'hypobromite étendu à 50, ce qui donne 5cc.55 pour l'hypobromite non étendu d'eau et :
54cc.05 de solution arsenicale pour 30 centimètres cubes d'hypobromite.

On a ainsi, les équations suivantes :

30 centimètres cubes hypobromite avec urée = 54cc.05 de solution arsenicale.
30 — — sans urée = 115cc.38 —

Il résulte donc que l'urée ajoutée a détruit une certaine quantité d'hypobromite qui peut être évaluée en solution arsenicale; on aura ainsi :

> $115^{cc}.38 - 54^{cc}.05 = 61^{cc}.33$ de solution arsenicale, qui correspondent à la quantité d'hypobromite ayant servi à réagir sur l'urée.

En hypobromite, on aura la relation :

$$\left.\frac{10^{cc} \text{ solution arsenicale}}{2^{cc}.6 \text{ d'hypobromite}}\right\} = \frac{61^{cc}.33}{x}$$

$$\text{d'où } x = 15^{cc}.9$$

Telle est la marche qui permet d'évaluer rigoureusement la proportion d'hypobromite qui a servi à décomposer une quantité connue d'urée.

Mais ces opérations successives sont assez longues. Outre la perte d'une certaine quantité d'hypobromite (30 centimètres cubes ont été employés, alors que 16 centimètres cubes seulement étaient nécessaires), elle offre l'inconvénient d'exiger deux burettes de Mohr pour le titrage de l'hypobromite avant et après l'addition d'urée.

Nous avons donc cherché à modifier ce *modus faciendi*, en laissant tomber goutte à goutte l'hypobromite dans un vase contenant la solution d'urée, jusqu'à ce que l'on cesse de constater un dégagement gazeux, puis dépassant un peu; ce qui est indiqué: 1° par la cessation de tout dégagement de gaz; 2° par la coloration légèrement jaune, produite par l'excès d'hypobromite.

On ajoute ensuite dans la solution une quantité suffisante de liqueur arsenicale ; on est averti que la quantité de liqueur arsenicale est suffisante par la décoloration nette qui se produit instantanément.

On verse un léger excès de cette liqueur arsenicale; on s'assure de l'excès par l'addition de sulfate d'indigo qui, dans ce cas, reste *coloré en jaune*.

On fait tomber de nouveau quelques gouttes d'hypobromite jusqu'à décoloration de l'indigo.

Si, de la quantité totale d'hypobromite employé, on retranche l'arsénite ajouté, évalué en hypobromite, on obtiendra immédiatement la quantité d'hypobromite qui aura été nécessaire et suffisante pour la décomposition de l'urée.

Autre point important, il faut vérifier que le nombre obtenu est identiquement le même que celui auquel on est arrivé par la méthode précédente.

En effet, dans ce nouveau procédé très-expéditif, il peut se produire une certaine élévation de chaleur quand l'hypobromite est versé rapidement dans la solution d'urée; on peut se demander si l'hypobromite ne perd pas un peu de son titre par le seul fait de la réaction vive qui se produit. Si cela est, la quantité d'hypobromite employée est égale : 1° à celle employée pour la décomposition de l'urée; 2° à celle qui résulte de l'élévation de la température pendant la réaction.

Nos expériences ont été faites avec le même hypobromite et avec la même quantité d'urée.

On met dans un verre à expérience 2 centimètres cubes d'une solution d'urée qui contiennent $0^{gr}.04$ d'urée.

Nous ajoutons goutte à goutte l'hypobromite à l'aide d'une burette de Mohr :

Parti de 0 centimètre cube, on va à 17 centimètres cubes. Tout dégagement gazeux ayant cessé, le liquide se colore en jaune.

On ajoute 10 centimètres cubes de la solution arsenicale jusqu'à décoloration complète.

On fait tomber une goutte de sulfate d'indigo; le liquide conserve une teinte jaune verdâtre.

On verse de nouveau un peu d'hypobromite, jusqu'à la décoloration de la teinte jaune; on note 18 centimètres cubes.

Si l'on retranche la valeur en hypobromite de 10 centimètres cubes de la liqueur arsenicale, savoir : 2.6

On aura : 18 — 2.6 = 15.4

pour l'hypobromite employée à la décomposition des $0^{gr}.04$ d'urée.

Or, par la méthode précédente, on avait trouvé $15^{cc}.9$.

Deuxième exemple.

Prenons la solution suivante d'hypobromite :

Lessive de soude......	100 centimètres cubes.
Brome................	3 —

On titre ici l'hypobromite avec une solution arsenicale au $^{1}/_{100}$ équivalent.

Acide arsénieux..........	$49^{gr}.50$
Carbonate de soude.......	$26^{gr}.5$
Eau distillée.............	*Q. S.* pour 1 litre.

On obtient pour titre de l'hypobromite :

$11^{cc}.10$ d'hypobromite exigent 10 centimètres cubes d'arsénite.

ou bien :

$10^{cc}.00$ — $9^{cc}.009$ d'arsénite.

Première méthode.

Dans 10 centimètres cubes d'hypobromite, on verse $0^{cc}.9$ d'une solution d'urée qui contient 2 grammes d'urée par 100 centimètres cubes d'eau distillée. Au moment où le dégagement gazeux a cessé, on titre les $10^{cc}.9$ de liquide.

On prend 5 centimètres cubes de la solution arsenicale dans laquelle on verse une goutte de sulfate d'indigo ; on laisse tomber l'hypobromite qui amène la décoloration, on note $7^{cc}.7$ d'hypobromite employé.

Cette quantité correspond à $7.7 \times \frac{10}{10.9} = 7.061$ de l'hypobromite non étendue de $0^{cc}.9$ d'eau.

On a donc $7^{cc}.064$ par l'hypobromite ayant réagi sur l'urée, ce qui équivaut à 5 centimètres cubes d'arsénite.

d'où :

10 centimètres cubes d'hypobromite ayant réagi = $7^{cc}.078$ d'arsénite.

tandis que :

10 — — intact = $9^{cc}.009$ —

L'addition de $0^{cc}.9$ de solution d'urée à 10 centimètres cubes d'hypobromite a donc détruit une partie de celui-ci que l'on peut évaluer à :

$9^{cc}.009 - 7.078 = 1^{cc}.931$ d'arsénite pour $0^{cc}.9$ de la solution d'urée.

Ce qui revient à dire :

$2^{cc}.146$ d'arsénite pour 1 centimètre cube de la solution d'urée qui contient $0^{gr}.02$

En évaluant l'arsénite en hypobromite, on aura :

$$\frac{10^{cc}.0 \text{ arsénite}}{11^{cc}.1 \text{ hypobromite}} = \frac{2^{cc}.146}{x} \text{ d'où } x = 2^{cc}.38$$

Donc, il a fallu par cette méthode $2^{cc}.38$ d'hypobromite de soude pour décomposer $0^{gr}.02$ d'urée.

Il nous reste à déterminer le chiffre auquel nous arriverons par la *seconde méthode*, en nous servant du même hypobromite. Pour arriver au but, voici la marche que nous avons suivi :

Nous prenons 1 centimètre cube de solution d'urée qui contient 2 centigrammes.

On laisse tomber dans cette solution l'hypobromite de soude qui est placé dans une burette de Mohr; la cessation du dégagement gazeux indique la fin de la réaction, et la légère teinte jaune montre l'excès d'hypobromite.

On ajoute 1 centimètre cube d'une solution arsenicale titrée, qui décolore la liqueur, ce qui montre que ce centimètre cube a suffi.

On verse une goutte d'indigo qui reste colorée en jaune verdâtre, ce qui prouve qu'il y a un léger excès d'arsénite de soude.

On décolore de nouveau à l'aide de quelques gouttes d'hypobromite de soude; la fin de la réaction se fait instantanément et est très-sensible.

La quantité totale d'hypobromite ajoutée s'est élevée à 3cc.35.

Si, maintenant, on retranche 1cc.11 d'hypobromite pour 1 centimètre cube d'arsénite, on aura 3cc.35 — 1.11 = 2cc.24.

Ce dernier chiffre représente la quantité d'hypobromite ayant servi à la décomposition de 2 centigrammes d'urée. Or, par la première méthode, on trouvait 2cc.38.

On voit qu'il y a concordance presque absolue entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Dans la première méthode, nous avons trouvé un chiffre un peu plus fort que dans la seconde, ce qui est conforme à ce que nous avions trouvé dans le premier exemple, où nous avons noté 15cc.9, dans la première méthode, et, dans la seconde, 14cc.5.

Nous verrons plus tard que le chiffre théorique d'hypobromite de soude, au titre précédent, nécessaire à la décomposition de 2 centigrammes d'urée, s'élève à 2cc.22 pour que la relation :

$$Co(AzH^2)^2 + 3NaBrO = 3NaBr + Co^2 + Az^2 + 2H^2O$$

se trouve vérifiée.

Ayant à choisir entre les deux méthodes, nous devons conclure que la seconde est la plus rigoureuse, en même temps qu'elle est la plus commode et la plus rapide.

Nous avons maintenant à notre disposition une méthode exacte, qui va nous servir à résoudre, par liqueur titrée, le problème que nous nous sommes proposé, c'est-à-dire de rechercher si les solutions d'hypobromite, qui ne donnent pas le chiffre théorique d'azote, répondent à notre formule théorique trouvée dans notre première partie.

Nous montrerons que les solutions d'hypobromite de soude qui donnent le chiffre théorique 3cc.698 au lieu de 3cc.7, sont précisément celles qui justifient l'équation précédente.

B. — Relation entre la solution d'hypobromite et l'équation fondamentale

Prenons d'abord une solution où la quantité de brome par rapport à la soude est forte.

Eau	200	centimètres cubes.
Lessive des savonniers	100	—
Brome	10	—

Le titrage donne 8cc.7 d'hypobromite pour 10 centimètres d'arsénite de soude au $^1/_{100}$ d'équivalent d'acide arsénieux.

1re expérience

Faite d'après la règle de la 2re méthode.

On met dans le verre à expérience 5 centimètres cubes d'une solution d'urée qui contient 0gr.20 (solution : 2gr.06 pour 50 centimètres cubes d'eau urée à 97, 1 pour 100).

On ajoute goutte à goutte l'hypobromite.

Parti de la division de 2.0, on va à 17.7. A ce moment, tout dégagement gazeux ayant cessé, le liquide se colore en jaune par le léger excès d'hypobromite.

On verse 1 centimètre cube d'arsénite de soude qui décolore, on fait tomber une goutte d'indigo; le liquide conserve une teinte jaune verdâtre.

On ajoute peu à peu l'hypobromite ; on arrive ainsi à...	18cc.05
Avec correction de 1 centimètre cube d'arsénite.........	0cc.87
Soustraction de.....	2cc
	15cc.18 d'hypobromite

employé pour la décomposition de l'urée.

Deuxième expérience.

On prend 2 centimètres cubes de solution d'urée, qui renferme 0gr.08.

On ajoute peu à peu l'hypobromite.

On part de 26.85, on s'arrête lorsque le liquide se colore en jaune; on verse 1 centimètre cube d'arsénite de soude qui décolore le liquide. 1 goutte d'indigo produit une teinte jaune.

L'addition successive d'hypobromite, jusqu'à décoloration, nous donne.	34cc.15
Correction d'un centimètre cube d'arsénite..........................	0cc.87
	33cc.28
Soustraction de.........	26cc.85
	6cc.43 d'hypobromite

employé à la décomposition de l'urée.

Troisième expérience.

La marche à suivre étant toujours la même, nous nous contenterons de donner les résultats définitifs, sans entrer dans les détails.

Nous prenons 3 centimètres cubes d'une solution d'urée, qui contient 0gr.12.

L'hypobromite total nécessaire à la décomposition de l'urée s'est élevé à 9cc.48.

Quatrième expérience.

On prend 1 centimètre cube d'une solution qui contient 0gr.04. L'hypobromite utilisé dans la destruction de l'urée a été de 3.13.

La moyenne de ces quatre expériences donne 23cc.5 d'hypobromite pour 0gr.30 d'urée, on en déduit facilement ce qui suit :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{23.5}{8.7} = 2.70$$

Il est ainsi clairement démontré que, pour la solution précédente, le chiffre théorique 3NaOBr n'est pas obtenu.

Si nous remontons à la première partie du Mémoire, nous voyons que la solution :

Eau.................	500	centimètres cubes.
Lessive de soude......	100	—
Brome.................	10	—

ne dégageait que 3cc.22 d'azote. Or, la dernière solution étant un peu plus concentrée, devrait dégager un peu plus; mais, comme nous l'avons vu, l'effet de la concentration ne saurait augmenter le résultat de plus de 0cc.1, il est logique d'admettre 3cc.3 pour le dégagement gazeux correspondant au chiffre 2cc.70 et à la solution précédente.

Poursuivons notre étude en opérant avec une autre solution d'hypobromite de soude :

Eau.................	200	centimètres cubes.
Lessive de soude......	100	—
Brome.................	8	—

Le titrage nous donne 10cc.5 d'hypobromite pour 10 centimètres cubes d'arsénite de soude au $^1/_2$ centième d'équivalent.

Dans une *première expérience*, nous prenons 1 centimètre cub de solution d'urée qui contient 0gr.04.

L'hypobromite nécessaire à la décomposition a été de... $3^{cc}.95$.

Dans une *seconde expérience*, on prend 2 centimètres cubes d'une solution d'urée qui renferme $0^{gr}.08$.

L'hypobromite qni a servi à la décomposition a été de... 8 centimètres cubes.

Dans une *troisième expérience*, on prend 3 centimètres cubes d'une solution d'urée contenant $0^{gr}.12$.

L'hypobromite nécessaire à la décomposition est de..... $11^{cc}.70$.

Dans une *quatrième expérience*, on prend 5 centimètres cubes d'une solution qui renferme $0^{gr}.20$ d'urée.

L'hypobromite utilisé dans la réaction est de.... $18^{cc}.80$.

Au point de vue des déductions pratiques, il est de la plus haute importance de faire remarquer la rigueur de cette méthode qui, pour une solution déterminée d'hypobromite, donne des nombres absolument concordants pour la proportion de l'hypobromite employé dans la décomposition de l'urée, dont le poids varie du simple au quintuple.

La moyenne des résultats précédents donne $29^{cc}.20$ d'hypobromite, ayant été nécessaires pour décomposer $0^{gr}.30$ d'urée.

Nous aurons ainsi :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{29.20}{10.5} = 2.78$$

La déduction logique est la suivante : Lorsque la quantité de brome, par rapport à la soude, va en diminuant, le rapport augmente.

Dans ces mêmes conditions, c'est-à-dire avec des solutions d'hypobromite de soude semblables, nous avons vu que le dégagement gazeux allait lui-même en augmentant.

Changeons encore la solution d'hypobromite de soude et voyons les résultats :

Lessive de soude...........	100 centimètres cubes.
Brome....................	5 —

Le titrage nous donne 6 centimètres cubes d'hypobromite pour 10 centimètres cubes d'arsénite de soude au $^1/_2$ centième d'équivalent.

Dans une *première expérience*, nous prenons 1 centimètre cube de solution d'urée, qui renferment $0^{gr}.02$.

L'hypobromite total utilisé dans la réaction est de... $1^{cc}.15$

Dans une *deuxième expérience*, on prend 2 centimètres cubes d'une solution d'urée contenant $0^{gr}.08$.

L'hypooromite employé a été de....... $4^{cc}.6$.

Dans une *troisième expérience*, nous versons 5 centimètres cubes d'une solution d'urée qui renferme $0^{gr}.20$.

L'hypobromite nécessaire à la décomposition a été de $11^{cc}.15$.

La moyenne des résultats précédents, qui concordent tous, donne $17^{cc}.15$ d'hypobromite de soude, nécessaire à la décomposition de $0^{gr}.30$ d'urée.

Pour la relation, on aura :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{17.15}{6^{cc}.0} = 2.86$$

A l'aide de cette solution, on se rapproche du chiffre théorique. D'ailleurs, le dégagement gazeux, qui correspond à cette même solution, est de $3^{cc}.56$, comme nous l'avons vu plus haut.

Toutes les expériences qui précèdent tendent à nous démontrer que, dans les solutions

d'hypobromite qui doivent servir à la décomposition de l'urée, la proportion du brome à la soude ne doit pas être quelconque, mais qu'il est indispensable de déterminer ce rapport avec exactitude.

Nous allons démontrer le fait d'une manière absolument convaincante par l'expérience suivante :

Prenons la solution :

Eau...........................	50	centimètres cubes.
Lessive de soude...............	100	—
Brome.........................	5	—

Le titrage donne 8cc.55 d'hypobromite équivalent à 10 centimètres cubes d'arsénite de soude.

Dans 2 centimètres cubes de solution d'urée, qui contiennent 0gr.08, on verse l'hypobromite de soude.

On a :

6cc.545 d'hypobromite employé.

ce qui donne :

24cc.55 d'hypobromite pour 0gr.30 d'urée.

Dans la relation, nous aurons donc :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{24^{cc}.55}{8.55} = 2.87$$

Faisons une *autre solution*; à 50 centimètres cubes de la solution précédente, nous ajoutons 2 centimètres cubes de brome.

Le titrage de ce nouvel hypobromite de soude donne :

4cc.2 d'hypobromite pour 10 centimètres cubes d'arsénite.

Dans 2 centimètres cubes de solution d'urée, qui renferment 0gr.08, on ajoute l'hypobromite de soude; on trouve que 3cc.12 de ce dernier sont nécessaires à la décomposition de 8gr.08 d'urée.

Ce qui fait 11cc.70 d'hypobromite pour 0gr.30 d'urée, ce qui donnera pour la relation :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{11.92}{4.2} = 2.78$$

Donc, l'addition de brome fait tomber le rapport de 2.86 à 2.78.

La déduction est la suivante. Il y a lieu de supposer que l'addition de soude produira un résultat inverse :

A 50 centimètres cubes de la solution :

Lessive de soude...........	100	centimètres cubes.
Brome......................	5	—

nous ajoutons 25 centimètres cubes de lessive des savonniers.

Le titrage de ce nouvel hypobromite est tel que :

12,4 centimètres cubes d'hypobromite = 10 centimètres cubes d'arsénite de soude.

Dans 2 centimètres cubes de solution d'urée, qui contiennent 0gr.08, nous versons l'hypobromite.

Ce dernier est de 9cc.96, ce qui donne :

37cc.35 d'hypobromite pour 0gr.30 d'urée.

La relation sera la suivante :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{37.35}{12.4} = 3.01$$

Le rapport 2.86 a été augmenté de telle sorte qu'il est devenu le chiffre théorique.

La solution qui donne le chiffre est donc :

50 centimètres cubes d'eau.	Lessive de soude, 100 centimètres cubes.
$177^{cc}.5$ de lessive de soude.	Eau, 28 centimètres cubes.
5 centimètres cubes de brome.	Brome, $2^{cc}.8$.

En augmentant un peu le brome, on s'écarte du chiffre théorique, mais, en supprimant l'eau, on augmente la concentration et l'on s'en rapproche.

On peut remplacer par la suivante, qui donne également le chiffre théorique, et qui est facile à retenir. Voici cette solution :

Lessive de soude............	100 centimètres cubes.
Brome......................	3 —

Avec ce nouvel hypobromite, nous pourrons faire désormais différentes analyses d'urée.

1re expérience.

Le titrage de l'hypobromite donne 11 centimètres cubes pour 10 centimètres cubes d'arsénite de soude.

D'un autre côté, on prend 2 centimètres cubes de solution d'urée qui contient $0^{gr}.04$.

L'hypobromite employé est de $4^{cc}.4$, ce qui donne 33 centimètres cubes pour $0^{gr}.30$ d'urée.

d'où :

$$\frac{Co(AzH^2)^2}{NaOBr} = \frac{33.0}{11.0} = 3.0$$

2e expérience.

On répète la précédente, on prend 2 centimètres cubes de solution d'urée qui renferme 0.04 d'urée, on y ajoute l'hypobromite, on a alors :

Hypobromite employé........ $4^{cc}.4$

On trouve donc exactement le rapport précédent.

C. — Dosage de l'urée par le dégagement gazeux avec la solution précédente d'hypobromite ayant le titre 11 centimètres cubes.

Les détails de cette opération ont été donnés dans la première partie de ce Mémoire. On a obtenu :

1re expérience.

$0^{gr}.04$ d'urée ont dégagé $14^{cc}.74$ à 0 degré et à 760.

2e expérience.

$0^{gr}.02$ d'urée ont dégagé $7^{cc}.42$ à 0 degré et à 760.

La moyenne de ces deux résultats concordants donne :

$3^{cc}.698$ d'azote à 0 degré et à 760 pour 1 centigramme d'urée,
le chiffre théorique est, comme on sait : $3^{cc}.7$.

F. — Vérification des résultats précédents.

Nous voulons savoir si, toutes les fois que l'on prépare un hypobromite d'après la dernière formule, en se plaçant dans les mêmes conditions, en ajoutant le brome goutte à goutte, on obtient sensiblement le même titre.

En prenant la solution..... { Lessive de soude, 100 centimètres cubes. Brome.......... 3 —

On obtient comme titre 11cc.1 pour 10 centimètres cubes d'arsénite de soude.

L'expérience faite avec 1 centimètre cube solution d'urée qui contient 0gr.02.

On trouve................ 2cc.24 d'hypobromite employé,
Ce qui donne............ 33cc.6 pour 0cc.30 d'urée.

Pour les rapports, on a :

$$\frac{Co(Az H^2)^2}{Na O Br} = \frac{33.6}{11.1} = 3.02$$

Donc, on retrouve constamment le chiffre théorique.

Nous pouvons représenter parallèlement l'ensemble des résultats obtenus dans la première et dans la seconde partie de ce Mémoire par le tableau suivant :

Solutions.	Azote dégagé.	Rapport $CO(Az H^2)^2 : Na O Br$.
Eau, 500 centimètres cubes................ Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 10 centimètres cubes...............	3cc.22	»
Eau, 200 centimètres cubes................ Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 10 centimètres cubes...............	»	2.70
Eau, 200 centimètres cubes................ Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 8 centimètres cubes................	»	2.78
Eau, 500 centimètres cubes................ Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 5 centimètres cubes................	3cc.41	»
Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 5 centimètres cubes................	3cc.56	2.86
Eau, 500 centimètres cubes................ Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 3 centimètres cubes................	3cc.56	»
Eau, 28 centimètres cubes................. Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 2cc.8............................	»	3.01
Lessive de soude, 100 centimètres cubes..... Brome, 3 centimètres cubes................	3cc.69 3cc.71	3.00 3.02

En dernière analyse, nous sommes arrivé à déterminer la formule de l'hypobromite de soude qui, réagissant sur l'urée, nous donnera le chiffre théorique soit en azote, soit en équivalent, lorsque nous doserons l'urée par liqueur titrée.

Si l'on veut faire le dosage de l'urée à l'aide de l'azote dégagé, on se servira de notre uréomètre qui satisfait aux deux conditions suivantes : 1° pression interne égale à la pression atmosphérique au moment de la décomposition ; 2° agitation convenable.

Si l'on opère par liqueur titrée, on suivra la marche que nous avons donnée pour arriver à déterminer le rapport théorique que nous pouvons résumer dans la formule suivante :

Soit *t* le titre de l'hypobromite rapporté à 10 centimètres cubes d'arsénite de soude au demi $^1/_{100}$ d'équivalent d'acide arsénieux.

S'il a fallu un nombre *n* de centimètres cubes, déterminé par la méthode que nous avons largement détaillée pour décomposer un poids inconnu d'urée *x*, il est facile d'évaluer ce poids.

En effet, avec la solution d'hypobromite que nous avons indiquée, on a :

$$(1) \quad \frac{CO(AzH^2)^2}{NaOBr} = 3$$

L'équivalent de l'urée $CO(AzH^2)^2$ est égal à 60 grammes, de sorte que l'on a 30 centigrammes pour un demi-centième d'équivalent d'urée, qui sont décomposés d'après la relation (1) par trois demi-centièmes d'équivalents d'hypobromite $NaOBr$.

L'hyprobomite étant évalué en arsénite de soude et t représentant un demi centième d'équivalent d'hypobromite,

On aura la relation :

$$\frac{0^{gr}.30 \text{ d'urée}}{3\,t} = \frac{x}{n}$$

d'où :

$$x = 0^{gr}.10 \times \frac{n}{t}$$

Citons un exemple :

On prend 1 centimètre cube d'une solution d'urée renfermant 2 centigrammes d'urée.

Dans les derniers essais, nous avons presque toujours déterminé le titre, en prenant 5 centimètres cubes d'arsénite de soude, et en l'étendant de son volume d'eau pour éviter que la liqueur se prenne en masse par l'addition de l'hypobromite.

En opérant ainsi, il a fallu employer :

$5^{cc}.55$ d'hypobromite pour 5 centimètres cubes d'arsénite de soude.

d'où $t = 11^{cc}.1$

Le nombre de centimètres cubes d'hypobromite nécessaire à la décomposition de l'urée a été de $2^{cc}.24 = n$.

D'où :

$$x = 0^{gr}.10 \times \frac{2.24}{11.1} = 0.0201$$

Or, on avait employé $0^{gr}.020$ d'urée.

VARIATIONS, AVEC LE TEMPS, DU TITRE DE LA SOLUTION D'HYPOBROMITE DE SOUDE

Nous avons obtenu les résultats consignés dans notre Mémoire, en opérant avec des solutions d'hypobromite de soude récemment préparées.

Nous allons maintenant faire varier le titre des solutions d'hypobromite de soude en les abandonnant à elles-mêmes pendant un temps variable, et nous rechercherons si cette variation a une influence quelconque sur la détermination rigoureuse de l'urée.

1re EXPÉRIENCE DU 1er MAI 1881

On prépare une solution d'hypobromite d'après la formule :

Lessive de soude............	100 centimètres cubes.
Brome......................	3 —

Cette solution a un titre tel que 11 centimètres cubes d'hypobromite égalent 10 centimètres cubes d'arsénite de soude.

Ajoutons que cet hypobromite nous avait donné exactement le chiffre théorique.

2e EXPÉRIENCE DU 8 MAI

Du 1er au 8 mai, la solution est restée soumise à l'action de la lumière et donnait comme titre :

1er titrage............	$12^{cc}.8$	d'hypobromite pour	5	centimètres cubes d'arsénite.
2e titrage............	$12^{cc}.85$	—	5	—
Moyenne.......	$12^{cc}.82$	—	5	—

d'où :

25^{cc}.64 d'hypobromite pour 10 centimètres cubes d'arsénite.

En huit jours, le titre était tombé de plus de moitié. Néanmoins cet hypobromite de soude nous donnait encore rigoureusement le chiffre de l'urée.

Nous prenons 1 centimètre cube de solution d'urée, qui contient 2 centigrammes.

En outre, 5^{cc}.15 $= n$ d'hypobromite sont employés à la décomposition, le titre étant de 25.64 $= t$.

Si l'on admet que la formule :

$$x = 0^{gr}.10 \times \frac{n}{t}$$

qui s'appliquait à un hypobromite récent et de formule déterminée, convienne encore à l'hypobromite ancien ayant huit jours de préparation et un titre qui a diminué de moitié,

On aura :

$$x = 0^{gr}.10 \times \frac{5.15}{25.64} = 0^{gr}.0201 \text{ au lieu de } 0^{gr}.020.$$

Mais si la solution d'hypobromite est abandonnée à elle-même pendant plus de huit jours, le titre va s'affaiblir, et si alors on la fait réagir sur l'urée, donnera-t-elle encore le chiffre théorique ?

Voyons ce que dit l'expérimentation :

Le 15 mai, nous préparons une solution d'après la formule suivante :

Lessive de soude............	100 centimètres cubes.
Brome......................	3 —

Cette solution a un titre tel, que 5 centimètres cubes d'arsénite de soude exigent 5.6 d'hypobromite ; d'où 10 centimètres cubes d'arsénite égalent 11.2 d'hypobromite.

Le 30 mai, nous titrons cet hypobromite placé à l'abri de la lumière, nous trouvons les résultats suivants :

2 centimètres cubes d'arsénite de soude = 7.75 d'hypobromite.

d'où :

1 centimètre cube — = 3.875

et :

10 centimètres cubes — = 38.75

Titrons maintenant l'urée avec ce dernier hypobromite ; nous opérons avec 1 centimètre cube de solution d'urée, qui renferme 4 centigrammes.

On trouve que 14.51 $= n$ d'hypobromite sont nécessaires à la décomposition de l'urée. De plus le titre est de 38.75 $= t$.

En admettant la formule indiquée plus haut :

$$(1) \qquad x = 0.10 + \frac{n}{t}$$

il viendra :

$$x = 0.10 + \frac{14.51}{38.75} = 0^{gr}.0374 \text{ au lieu de } 0^{gr}.04$$

Ce qui veut dire que la formule (1) ne saurait plus convenir à cette solution d'hypobromite. On vérifie en effet que le rapport :

$$\frac{Co''(AzH^2)^2}{BrNaO}$$

donne un chiffre inférieur à 3.

Il est donc indispensable d'opérer avec de l'hypobromite récemment préparé, ou n'ayant pas plus de huit jours de préparation et cela quelle que soit la méthode, que l'on se serve du procédé par les liqueurs titrée, ou de notre uréomètre. Il faut aussi employer la solution que nous avons indiquée pour la première fois.

Il résulte, en effet, de notre Mémoire, que si l'on s'écarte des proportions que nous avons indiquées, on n'obtiendra jamais le chiffre théorique soit pour la quantité d'hypobromite qui intervient dans la réaction, lorsqu'on se sert des liqueurs titrées, soit par le volume de gaz dégagé.

Dernier fait, le tableau donné par nous démontre donc clairement que le chiffre théorique d'azote dégagé n'était jamais obtenu lorsque, par liqueur titrée, on ne retrouvait la relation théorique entre l'urée et l'hypobromite de soude qui sert à sa décomposition.

Chaque auteur a donné une formule spéciale pour la préparation de l'hypobromite; avec ces hypobromites obtiendra-t-on, grâce à l'addition de substances étrangères, $3^{cc}.7$ de gaz pour 1 centigramme d'urée décomposée? Peu importe; mais si l'on veut tenter l'expérience, il faudra opérer sur des poids réels « d'urée pure et sèche », ce que l'on reconnaitra en la dosant préalablement à l'état d'ammoniaque; de plus, il faudra qu'après l'action de l'hypobromite sur l'urée, on trouve exactement le rapport théorique :

$$\frac{Co'' (Az H^2)^2}{Br Na O} = 3$$

Sinon, il sera permis de récuser les résultats obtenus.

Voici une table qui permet de ramener rapidement à 0° et 760 millimètres un volume de gaz observé sur la cuve à eau, à une pression et à une température déterminées.

Pour que les volumes gazeux, obtenus par la décomposition de l'urée, soient comparables, on les réduit à 0° et à 760 millimètres.

Il faut d'abord *réduire* la hauteur barométrique à 0 degré; or les tables, faites d'après la formule :

$$H = H' \frac{5550}{5550 + t} (1 + kt)$$

dans laquelle :

H = Hauteur réduite,
H' = Hauteur observée,
t = Température de l'expérience,
k = Coefficient de dilatation linéaire de l'échelle

donnent *la hauteur* à retrancher de la hauteur observée avec un baromètre gradué sur laiton. (Voir *Agenda du Chimiste*, p. 24.)

Ensuite, il faut ramener le volume gazeux à 0° et à 760 millimètres; la formule de réduction est :

$$V' = \frac{V (H - f)}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

dans laquelle f représente la tension de la vapeur d'eau à la température t du bain et H la pression réduite. Si l'on pose $H = 760 \pm h$, la formule précédente devient :

$$V' = \frac{V (760 - f)}{760 (1 + 0.00367 t)} \pm \frac{V}{760 (1 + 0.00367 t)} \times h$$

Si l'on prend V = 1, 2......9 et que l'on faisse varier t de 10 degrés à 30 degrés de degré en degré, on a dans les tables suivantes les valeurs du premier terme et du facteur de h du second membre. On conçoit que dans ces conditions on aie rapidement le volume V' pour une observation faite à une température et à une pression quelconques.

Exemple du calcul.

Soit un gaz saturé occupant $76^{cc}.5$ à 10 degrés et à la pression réduite de 763 milli-

mètres ; on a ici $+ h = 3$ millimètres, la table correspondante à la température de 10 degrés donnera les éléments du calcul que l'on dispose ainsi :

70...........	66.7037	+	0.08883	×	3
6......... ..	5.71746	+	0.007614	×	3
0.5.........	0.47455	+	0.000635	×	3
	72.89571	+	0.097079		
	0.29124		3		
	73.18695		0.291237		

Le volume cherché est donc 73^{cc}.19 à 0 degré et à 760 millimètres.

$H = 760^{mm} \pm h^{mm}$.

V	$t = 10°$.				$t = 11°$.			
1	0.95291	±	0.001269	× h	0.94878	±	0.001265	× h
2	1.90582		0.002538		1.89756		0.002530	
3	2.85873		0.003807		2.84634		0.003795	
4	3.81164		0.005076		3.79512		0.005060	
5	4.76455		0.006345		4.74390		0.006325	
6	5.71746		0.007614		5.69268		0.006590	
7	6.67037		0.008883		6.64146		0.008855	
8	7.62328		0.010152		7.59024		0.010120	
9	8.57619		0.011421		8.53902		0.011385	

$H = 760^{mm} \pm h^{mm}$.

V	$t = 12°$.				$t = 13°$.			
1	0.94455	±	0.001260	× h	0.94035	±	0.001256	× h
2	1.88910		0.002520		1.88070		0.002512	
3	2.83365		0.003780		2.82105		0.003768	
4	3.77820		0.005040		3.76140		0.005024	
5	4.72275		0.006300		4.70175		0.006280	
6	5.66730		0.007560		5.64210		0.007536	
7	6.61185		0.008820		6.58245		0.008792	
8	7.55640		0.010080		7.52280		0.010048	
9	8.50095		0.011340		8.46315		0.011304	

V	$t = 14°$				$t = 15°$.			
1	0.93617	±	0.001251	× h	0.93203	±	0.001247	× h
2	1.87234		0.002502		1.86406		0.002494	
3	2.80851		0.003753		2.79609		0.003741	
4	3.74468		0.005004		3.72812		0.004988	
5	4.68085		0.006255		4.66015		0.006235	
6	5.61702		0.007506		5.59218		0.007482	
7	6.55319		0.008757		6.52421		0.008729	
8	7.48936		0.010008		7.45624		0.009976	
9	8.42553		0.011259		8.38827		0.011223	

V	$t = 16°$.				$t = 17°$.			
1	0.92779	±	0.001243	× h	0.92346	±	0.001239	× h
2	1.85558		0.002486		1.84692		0.002478	
3	2.78337		0.003729		2.77038		0.003717	
4	3.71116		0.004972		3.69384		0.004956	
5	4.63895		0.006215		4.61730		0.006195	
6	5.56674		0.007458		5.54076		0.007434	
7	6.49453		0.008701		6.46422		0.008673	
8	7.42232		0.009944		7.38768		0.009912	
9	8.35011		0.011187		8.31114		0.011151	

H = 760^{mm} ± h^{mm}.

V	t = 18°.		t = 19°.	
1	0.91915	± 0.001234 × h	0.91476	± 0.001230 × h
2	1.83830	0.002468	1.82952	0.002460
3	2.75745	0.003702	2.74428	0.003690
4	3.67660	0.004936	3.65904	0.004920
5	4.59575	0.006170	4.57380	0.006150
6	5.51490	0.007404	5.48856	0.007380
7	6.43405	0.008638	6.40332	0.008610
8	7.35320	0.009872	7.31808	0.009840
9	8.27235	0.011106	8.23284	0.011070

V	t = 20°.		t = 21°.	
1	0.91026	± 0.001225 × h	0.90581	± 0.001222 × h
2	1.82052	0.002450	1.81162	0.002444
3	2.73078	0.003675	2.71743	0.003666
4	3.64104	0.004900	3.62324	0.004888
5	4.55130	0.006125	4.52905	0.006110
6	5.46156	0.007350	5.43486	0.007332
7	6.37182	0.008575	6.34067	0.008554
8	7.28208	0.009800	7.24648	0.009776
9	8.19234	0.011025	8.15229	0.010998

V	t = 22°.		t = 23°.	
1	0.90126	± 0.001217 × h	0.89685	± 0.001213 × h
2	1.80252	0.002434	1.79370	0.002426
3	2.70378	0.003651	2.69055	0.003639
4	3.60504	0.004868	3.58740	0.004852
5	4.50630	0.006085	4.48425	0.006065
6	5.40756	0.007302	5.38110	0.007278
7	6.30882	0.008519	6.27795	0.008491
8	7.21008	0.009736	7.17480	0.009704
9	8.11134	0.010953	8.07165	0.010917

H = 760^{mm} ± h^{mm}.

V	t = 24°.		t = 25°.	
1	0.89224	± 0.001209 × h	0.88755	± 0.001205 × h
2	1.78448	0.002418	1.77510	0.002410
3	2.67672	0.003627	2.66265	0.003615
4	3.56896	0.004836	3.55020	0.004820
5	4.46120	0.006045	4.43775	0.006025
6	5.35344	0.007254	5.32530	0.007230
7	6.24568	0.008463	6.21285	0.008435
8	7.13792	0.009672	7.10040	0.009640
9	8.03016	0.010881	7.98795	0.010845

V	t = 26°.		t = 27°.	
1	0.88288	± 0.001201 × h	0.87813	± 0.001197 × h
2	1.76576	0.002402	1.75626	0.002394
3	2.64864	0.003603	2.63439	0.003591
4	3.53152	0.004804	3.51252	0.004788
5	4.41440	0.006005	4.39065	0.005985
6	5.29728	0.007206	5.26878	0.007182
7	6.18016	0.008407	6.14691	0.008379
8	7.06304	0.009608	7.02504	0.009576
9	7.94592	0.010809	8.90317	0.010773

V	$t = 28°$.			$t = 29°$.		
1	0.87328	±	0.001193 × h	0.86835	±	0.001189 × h
2	1.74656		0.002386	1.73670		0.002378
3	2.61984		0.003579	2.60505		0.003567
4	3.49312		0.004772	3.47340		0.004756
5	4.36640		0.005965	4.34175		0.005945
6	5.23968		0.007158	5.21010		0.007134
7	6.11296		0.008351	6.07845		0.008323
8	6.98624		0.009544	6.94680		0.009512
9	7.85952		0.010737	7.81515		0.010701

$H = 760^{mm} \pm h^{mm}$.

V	$t = 30°$.		
1	0.86345	±	0.001185 × h
2	1.72690		0.002370
3	2.59035		0.003555
4	3.45380		0.004740
5	4.31725		0.005925
6	5.18070		0.007110
7	6.04415		0.008295
8	6.90760		0.009480
9	7.77105		0.010665

Hauteur à retrancher de la hauteur observée avec un baromètre gradué sur laiton, pour réduire à zéro : H = hauteur observée, α hauteur à retrancher pour t degrés.

H =	700	705	710	715	720	725	730	735	740
t = 1	α = 0.1130	0.1138	0.1146	0.1154	1.1162	0.1170	0.1128	0.1186	0.1194
2	0.226	0.228	0.229	0.231	0.232	0.234	0.236	0.237	0.239
3	0.339	0.341	0.344	0.346	0.349	0.351	0.353	0.356	0.358
4	0.452	0.455	0.458	0.462	0.465	0.468	0.471	0.474	0.478
5	0.565	0.569	0.573	0.577	0.581	0.585	0.589	0.593	0.597
6	0.678	0.683	0.688	0.692	0.697	0.702	0.707	0.712	0.716
7	0.791	0.797	0.802	0.808	0.813	0.819	0.825	0.830	0.836
8	0.904	0.910	0.917	0.923	0.930	0.936	0.942	0.949	0.965
9	1.017	1.024	1.031	1.039	1.046	1.053	1.060	1.067	1.075

H =	745	750	755	760	765	770	775	780
t = 1	α = 0.1202	0.1210	0.1218	0.1227	0.1235	0.1243	0.1251	0.1259
2	0.240	0.242	0.244	0.245	0.247	0.249	0.250	0.252
3	0.361	0.363	0.365	0.368	0.370	0.373	0.375	0.378
4	0.481	0.484	0.487	0.491	0.494	0.497	0.500	0.504
5	0.601	0.605	0.609	0.613	0.617	0.621	0.625	0.629
6	0.721	0.726	0.731	0.736	0.741	0.746	0.751	0.755
7	0.841	0.847	0.853	0.859	0.864	0.870	0.876	0.881
8	0.962	0.968	0.974	0.982	0.988	0.994	1.001	1.007
9	1.082	1.089	1.096	1.104	1.111	1.119	1.126	1.133

USAGE DES TABLES :

Soit H = 750, t = + 20 degrés.

On prend dans la colonne 750 de la table pour 20 degrés, α = 2.42

Retranché de 750 donne la hauteur réduite H = 757.58.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 23 mai. — Sur l'ancien Observatoire du Caire. — M. de Lesseps communique à l'Académie la lettre qu'il a écrite au khédive d'Égypte, Tewfick I[er], pour l'engager à rétablir l'ancien Observatoire qui existait au Caire du temps de Méhémet-Ali. Il s'est informé en même temps, sur la demande que lui avait faite M. Faye, si une collection complète de la *Connaissance des temps* existait à l'ancien Observatoire, et il a appris avec plaisir que cette collection, depuis 1678 à 1866, avait été recueillie par l'Institut égyptien du Caire.

— Nébuleuses découvertes et observées à l'Observatoire de Marseille ; par M. E. Stéphan.

— Sur les genres *Williamsonia* Carruth, et *Goniolina* d'Orb. Note de MM. G. de Saporta et A.-F. Marion.

— Sur un procédé expérimental pour la détermination de la sensibilité de la rétine aux impressions lumineuses colorées. Note de M. Gillet de Grammont. — « Au point de vue de la vision des couleurs, l'œil ne conserve sa sensibilité que grâce à sa mobilité.

Supposons un instant tous les muscles de l'œil frappés de paralysie : la rétine, une fois impressionnée par un objet coloré, perdra, au bout de quelques secondes, la faculté de percevoir cet objet et restera en butte à des sensations subjectives mensongères.

Cette proposition découle de l'observation des faits.

Ainsi la rétine peut, dans certaines conditions, ne point apercevoir un corps dont les rayons viennent cependant l'impressionner. C'est là un fait de physiologie d'une importance capitale.

Quand une portion de la rétine est ainsi frappée de cécité relative, la membrane sensible a-t-elle perdu son pourpre rétinien et par là la faculté de revoir l'objet qu'on lui présente ? peut-elle recevoir d'autres impressions lumineuses ? C'est ce qu'il importe d'établir.

Pour cela, on fait passer, entre l'œil et l'objet non perçu, un écran de couleur autre que la couleur même de l'objet et l'on constate que l'objet réapparaît aussitôt. Il suffit donc de quelques secondes de repos pour rendre à la rétine sa sensibilité, sinon totale, du moins partielle ; en effet, en répétant l'expérience, on peut s'assurer que l'impression est de plus en plus fugitive.

De ce qui précède il faut conclure que, si le pourpre rétinien s'éteint promptement, il se régénère rapidement ; mais qu'il finit toujours par disparaître dans toute la portion de la rétine qui reste sous l'influence des rayons colorés. Mais si, reprenant l'expérience, on place à demeure, entre l'œil et l'objet coloré, un écran blanc, on voit apparaître sur celui-ci l'image de l'objet qui a impressionné la rétine, et la couleur de cette image est la complémentaire de la couleur primitive.

Ainsi, après avoir perçu tels ou tels rayons colorés, la rétine n'est plus susceptible de percevoir la totalité des rayons lumineux (lumière blanche) ; elle ne peut plus être impressionnée que par un certain nombre d'entre eux, les seuls rayons complémentaires de la première couleur perçue.

On peut en outre tirer cette conclusion, que si la rétine n'aperçoit pas tous les objets dont les rayons l'impressionnent, elle peut aussi percevoir l'image d'objets qui n'existent pas. Il est donc possible, comme cela arrive pour le nerf lingual, de faire naître à volonté dans l'œil des sensations subjectives, que l'on peut varier à son gré de forme et de couleur. Ce fait intéresse directement la médecine légale. »

— Baromètre fondé sur l'équivalence de la chaleur et de la pression sur le volume d'un gaz ; par M. G. Decharme.

— Sur un cryptogame insecticide. Note de M. J. Lichtenstein. — « M. Planchon a signalé à mon attention un cas très-curieux de parasitisme : c'est la présence, dans les serres chaudes du Jardin des plantes de Montpellier, d'un cryptogame insecticide (un *Botyris*),

même genre que celui des vers à soie, qui, sur un cinéaire, a tué tous les pucerons de la plante.

L'action du parasite, foudroyante en serre chaude, paraît s'arrêter à la température de l'air ambiant. Au moins, je n'ai pu réussir à l'inoculer ni au phylloxera, ni à d'autres pucerons.

Il y a donc une espèce de muscardine qui, dans des circonstances données, peut tout d'un coup tuer tous les pucerons sur une plante. Ce fait est mis hors de doute par la découverte de M. Planchon, corroborée par mon examen personnel. »

— Sur la géométrie des sphères. Note de M. C. Stéphanos.

— Sur les fonctions fuchsiennes. Note de M. H. Poincaré, présentée par M. Hermite.

— Sur l'intégration de l'équation aux dérivées partielles du second ordre à deux variables indépendantes; par M. L.-V. Turquan.

— Les étalons de poids et mesures de l'Observatoire de Paris et les appareils qui ont servi à les construire; leur origine, leur histoire et leur état actuel. Note de M. C. Wolff, présentée par M. Mouchez. — « Près de quatre-vingts ans se sont écoulés depuis qu'un arrêté du premier Consul, en date du 1er vendémiaire an XII, a ordonné le dépôt à l'Observatoire de Paris de deux étalons du mètre et du kilogramme copiés sur ceux des Archives nationales, et des appareils qui ont servi à l'établissement du système métrique. La garde de ces instruments était confiée au Bureau des longitudes; elle a passé, depuis 1854, au Directeur de l'Observatoire.

Pendant plus de cinquante ans, il n'a existé aucun catalogue régulier de ces instruments : on ne peut donc s'étonner si actuellement il règne à l'Observatoire quelques incertitudes dans les traditions relatives aux appareils employés par les deux Commissions du mètre, si parfois même ces traditions ont été complètement perdues.

A l'étranger, des doutes ont été élevés récemment sur l'authenticité de l'un de nos étalons historiques, la toise du Pérou. Dans le préambule de ses observations faites en 1870 avec l'appareil du pendule de Bessel, M. C.-F.-W. Peters écrit, en parlant de la toise de Bessel : « Comme, depuis l'époque des expériences de Bessel, l'original de la toise du Pérou a été perdu, cette copie exacte (qui en a été faite en 1823 par Fortin et qui est connue sous le nom de *toise de Bessel*) a acquis un haut accroissement d'importance. »

L'attention de M. l'amiral Mouchez, directeur de l'Observatoire, ayant été appelée par le Standard Office de Londres sur cette assertion de M. Peters, il m'a chargé des recherches nécessaires pour vérifier l'authenticité et l'état de conservation de la règle de fer que l'Observatoire possède sous le nom de *toise du Pérou.* »

M. C. Wolff s'est occupé de l'étude qui lui était confiée avec tout le soin dont il est capable; il annonce qu'il divisera son travail en trois parties : la première a pour objet les deux toises du Pérou et du Nord; c'est celle qu'il a l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie; la deuxième est relative au mètre et aux appareils qui ont servi à le construire; la troisième renferme l'histoire des étalons de poids. L'ensemble sera publié dans les *Annales de l'Observatoire.*

L'histoire des deux toises du Pérou et du Nord peut être suivie sans interruption, depuis leur origine jusqu'à l'époque actuelle. Les deux règles que l'Observatoire possède sous ces noms sont bien réellement les toises de Godin et de La Condamine.

La différence de ces deux toises, comparées comme l'ont fait les académiciens de 1756, est la même aujourd'hui que celle qui a été trouvée à cette époque, etc., etc.

— Sur la loi du rayonnement. Note de M. J. Violle. — La loi du rayonnement peut être représentée entre 0 degré et 1775 degrés par la formule $I = m T b^{T^2} a^T$.

— De la production du son par la force de rayonnement. Note de M. A. Graham Bell. Ce Mémoire ne fait pas moins de 18 pages du *Compte-rendu.*

— Sur la radiophonie, thermophone reproduisant la voix. Note (1) de M. E. Mercadier.

(1) Cette Note est la reproduction de deux autres déposées les 10 et 12 mai au secrétariat de l'Académie.

— Modification de l'interrupteur de Neef pour la bobine de Ruhmkorff. Note de M. E. Ducretet.

— Sur le pouvoir rotatoire de la codéine artificielle. Note de M. E. Grimaux, présentée par M. Wurtz. — La détermination du pouvoir rotatoire de la codéine, préparée par la morphine sodée et l'iodure de méthyle, a été faite comparativement avec celle du pouvoir rotatoire de la codéine extraite de l'opium. Une solution alcoolique de codéine artificielle à $^1/_{77}$ a accusé, sous une longueur de $0^m.22$, une déviation à gauche de 3°.700, ce qui conduit au pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = -130°.34$. Dans les mêmes conditions, la codéine naturelle dévie à gauche de 3°.783, ce qui donne $(\alpha)_D = -133°.18$. La faible quantité de matière sur laquelle on a opéré n'a pas permis d'atteindre un degré de précision plus grand. Néanmoins, ces chiffres sont suffisants pour constater une fois de plus l'identité des deux codéines, déjà démontrée par l'examen de la forme cristalline et des propriétés chimiques.

— Sur la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air. Note de MM. A. Muntz et E. Aubin, présentée par M. Hervé-Mangon (1). — « Nous avons, pour nos études, établi deux stations, l'une à Paris, au Conservatoire des Arts et Métiers, à 6 mètres au-dessus du sol et dans un endroit placé à l'abri de l'influence directe des cheminées voisines; l'autre à proximité de la ferme de l'Institut agronomique, dans la plaine découverte qui s'étend vers le plateau de Gravelle.

Dans cette dernière station, éloignée de tout foyer intense de production d'acide carbonique, la prise d'air se fait à 4 mètres au-dessus du sol; on est donc là dans les conditions de l'atmosphère normale des campagnes cultivées.

L'atmosphère d'une grande ville, comme Paris, est évidemment exceptionnelle; elle est viciée incessamment par la respiration des êtres vivants et par la combustion des produits de l'industrie humaine. On doit donc s'attendre à y trouver une proportion d'acide carbonique supérieure à celle qui existe normalement dans l'air.

A la station de Paris, nous avons fait un grand nombre de dosages depuis le commencement du mois de décembre dernier jusqu'à ce jour.

Les différences observées dans la proportion d'acide carbonique sont notables; elles ont varié depuis $2^{vol}.88$ (minimum) jusqu'à $4^{vol}.22$ (maximum) pour 10,000 volumes d'air. En discutant les résultats, nous trouvons que les maxima correspondent toujours avec un temps couvert et calme, où l'air n'est pas soumis à un brassage énergique, et où l'influence locale prédomine. Les minima, au contraire, coïncident avec un air pur et agité. Dans ce dernier cas, on retrouve sensiblement les mêmes chiffres que dans l'air de la campagne.

Les quantités d'acide carbonique dosées pendant les temps couverts sont comprises entre 3.22 et 4.22 pour 10,000, tandis que, pendant les temps clairs, elles sont comprises entre 2.89 et 3.1. Ces chiffres ne s'éloignent pas sensiblement de ceux que M. Boussingault avait trouvés. Les plus fortes quantités s'observent lorsque la neige tombe abondamment ou pendant les brouillards épais, les mouvements de l'air étant entravés dans ces circonstances.

Quant aux résultats obtenus jusqu'à ce jour à la station des champs, ils confirment ceux que M. Reiset a trouvés dans ses importants travaux sur cette question. Les quantités, pendant le jour, sont comprises entre $2^{vol}.70$ et $2^{vol}.99$ pour 10,000 volumes d'air, et la moyenne est de 2.85. Pendant la nuit, il y a une augmentation et la moyenne se rapproche de 3.00.

La disposition de nos appareils permettant d'opérer la prise d'air en un temps très-court, on peut suivre les variations qui se produisent dans un même jour; on observe ainsi que, lorsque le temps s'assombrit, l'acide carbonique augmente graduellement. Exemple :

(1) Voir leur premier Mémoire, *Comptes-rendus*, t. XCII, p. 247, et *Moniteur scientifique*, mars 1881, page 278.

Acide carbonique dans 10,000 parties d'air.

1er avril, 9 heures du matin, ciel clair, agité	2,73
— 1h.30m, ciel couvert	2.90
— 4 heures du soir, ciel très-couvert, commencement de pluie	2.99

Les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air normal ne varient donc qu'entre des limites peu éloignées, et nous avons obtenu, dans les environs de Paris et quelle que fût la direction du vent, des chiffres très-voisins de ceux que M. Reiset a trouvés sur le bord de la mer, près de Dieppe. Notre écart maximum a été de trois cent-millièmes, comme celui de M. Reiset.

Les variations, beaucoup plus considérables, signalées récemment par d'autres observateurs, ne concordent donc nullement avec nos expériences. Cette constance de la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air, pris à peu de distance du sol, fait penser que ce gaz se diffuse avec une grande rapidité et qu'il doit être répandu uniformément dans l'atmosphère.

Nous avons préparé le matériel nécessaire pour résoudre ce problème, dans le courant de cet été, par le dosage de l'acide carbonique dans l'air des hautes régions de l'atmosphère. »

— Étude préliminaire de réactions, sans l'intervention d'un dissolvant. Note de M. Lorin. « Dans une Note précédente (19 mai 1879), l'auteur a indiqué les résultats d'une étude de l'action des acides sur les sels, sans l'intervention d'un dissolvant. Ces résultats ont été généralisés par des expériences nouvelles et complémentaires, et rien n'est à modifier sur le temps des réactions, sur l'effet thermique spontané ou lent, très-lent même, et tellement qu'il n'est plus perceptible que par les corps obtenus, indice d'une combinaison certaine. Quel que soit l'acide, absolu ou non, que les sels soient hydratés, le dégagement de chaleur, très-notable dans un grand nombre de cas, signale en général leur réaction et auss l'existence de bisels ou de sels diacides.

De l'ensemble d'expériences nombreuses et variées se dégage le fait que l'acide formique déplace, plus ou moins, tous les acides. Sa puissance à la combinaison est intermédiaire entre celle des acides organiques et celle des acides inorganiques les plus actifs.

Conséquences de recherches sur les acides oxaliques et les alcools polyatomiques, les expériences qui font l'objet de cette Note ont été entreprises pour fixer, parmi les acides, la place de l'acide formique; elles font connaître, par un mode simple d'expérimentation, un ensemble de résultats qui peuvent servir à caractériser les acides, les bases, les sels, etc.

L'activité de l'acide formique, que j'ai signalée le premier et que j'ai appliquée pour préparer les acides formiques et indiquer des caractéristiques des alcools polyatomiques, cette activité se révèle toute spéciale; j'en donnerai d'autres exemples remarquables, notamment avec le térébenthène, et des applications nouvelles. Ces études préliminaires présentent tant d'intérêt, que j'espère y revenir, pour leur donner tout leur développement. Cette Note renferme le principe d'une méthode d'analyse physique entrevue dès l'origine de ces expériences (2). »

— Sur les silicomolybdates. Note de M. F. Parmentier, présentée par M. Debray. — « On sait que les molybdates alcalins, en solution acide, donnent avec les acides phosphorique et arsénique des précipités jaunes, qui servent à reconnaître et même à doser les acides phosphorique et arsénique contenus dans diverses matières.

L'acide silicique donne également, dans certaines circonstances, avec les molybdates acides, des précipités jaunes, qui diffèrent toutefois, par l'ensemble de leurs propriétés, des phosphomolybdates et arséniomolybdates jaunes étudiés autrefois par M. Debray.

---

(2) Les expériences avec les acides gras ne se font pas sans danger. On a été spécialement affecté par les acides butyrique et valérianique. Avec ce dernier, d'une odeur si persistante, constriction temporale et vomissements qui ont duré plusieurs heures (août 1878).

Ces silicomolybdates ont, en général, une solubilité plus grande dans les acides, mais elle n'est pas suffisante cependant pour que l'on puisse être sûr de ne pas précipiter de la silice en même temps que les acides phosphorique et arsénique par les molybdates alcalins, quand la matière essayée renferme des silicates solubles. Il y a donc un intérêt réel à étudier ces nouveaux composés, et c'est l'objet d'un travail étendu que j'espère soumettre prochainement au jugement de l'Académie.

On obtient le silicomolybdate jaune d'ammoniaque en mélangeant du molybdate d'ammoniaque et un silicate alcalin, tous deux dissous dans l'acide nitrique. Les sels de potasse et de soude s'obtiennent de la même façon. »

— Action de l'ammoniaque sur le chlorure d'isobutylène. — Note de M. S. Oeconomidès, représentée par M. A. Wurtz.

— Sur quelques points relatifs à l'organisation et au développement des ascidies. — Note de M. Ed. Van Benéden.

— Les vaisseaux de la poche du noir des céphalopodes. — Note de M. P. Girod, adressée par M. Lacaze-Duthiers.

— Sur les troubles sensitifs produits par les lésions corticales du cerveau. 2^{me} note de M. L. Couty, présentée par M. Vulpian. — « L'analyse des troubles de la sensibilité, comme celle faite précédemment des troubles de la motilité, nous montre donc qu'il n'y a pas de relation directe constante et précise entre le cerveau et les appareils périphériques; et, puisqu'une lésion corticale peut, quel que soit son siège, réagir en même temps sur les fonctions des divers appareils moteurs ou sensitifs, nous sommes forcés de rejeter pour le cerveau toute idée de localisation fonctionnelle. »

— *Mécanisme de l'infection dans les différents modes d'inoculation du charbon symptomatique. Application à l'interprétation des faits cliniques et à la méthode des inoculations préventives.* Note de MM. Arloing, Cornevin et Thomas, présentée par M. H. Bouley.

— M. Richard annonce à l'Académie la découverte d'une caverne renfermant un grand nombre de débris préhistoriques.

— A quatre heures, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 30 mai. — Mémoire sur la température de l'air à la surface du sol et de la terre jusqu'à 36 mètres de profondeur, par MM. Ed. Becquerel et Henri Becquerel. — Mêmes résultats que les années précédentes.

— Sur la rage. Note de M. L. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland, Roux et Thuillier. — Le siège du virus rabique n'est pas dans la salive seule. Le cerveau le contient et on l'y trouve revêtu d'une virulence au moins égale à celle qu'il possède dans la salive des enragés.

Une des plus grandes difficultés des recherches sur la rage consiste, d'une part, dans l'incertitude du développement du mal à la suite des inoculations ou des morsures, et d'autre part dans la durée de l'incubation, c'est-à-dire dans le temps qui s'écoule entre l'introduction du virus et l'apparition des symptômes rabiques. C'est un supplice pour l'expérimentateur d'être condamné à attendre, pendant des mois entiers, le résultat d'une expérience, quand le sujet en comporte de très nombreuses. On apprendra donc, je l'espère, avec un vif intérêt, que nous sommes arrivés à diminuer considérablement la durée d'incubation de la rage et à la communiquer à coup sûr.

On arrive à ce double résultat par l'inoculation directe à la surface du cerveau, en ayant recours à la trépanation et en se servant comme matière inoculante de la substance cérébrale d'un chien enragé, prélevée et inoculée à l'état de pureté.

Chez un chien inoculé dans ces conditions, les premiers symptômes de la rage apparaissent dans l'intervalle d'une semaine ou deux et la mort en moins de trois semaines. J'ajoute qu'aucune des inoculations ainsi faites n'a échoué. Autant de trépanations et d'inoculations sur le cerveau, autant de cas de rage confirmée et rapidement développée. Étant donné le caractère de la méthode, on peut espérer qu'il en sera toujours ainsi.

D'ailleurs la rage a été, tantôt la rage mue, tantôt la rage furieuse, c'est-à-dire la rage sous ses deux formes habituelles.

Je me borne à ce court exposé, parce que nous n'avons d'autre but aujourd'hui que de prendre date pour la connaissance d'une nouvelle méthode de recherches dont la fécondité d'application n'échappera à personne.

— Nébuleuses découvertes et observées à l'observatoire de Marseille, par M. E. Stephan.

— Sur la théorie du mouvement des corps célestes. Note de M. H. Gylden. (Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite).

— Sur un moyen nouveau d'accélérer le service des écluses de navigation. Note de M. A. de Caligny.

— Sur les genres Williamsonia Carrulh. et Goniolina d'Orb. Note de MM. G. de Saporta et A.-F. Marion.

— L'Académie continue la nomination de commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1881.

— L'Académie reçoit, pour les divers concours, divers Mémoires qu'elle renvoie aux commissions spéciales.

— M. le sous-Secrétaire d'Etat au Ministère des Beaux-Arts informe l'Académie qu'il a commandé pour l'Institut les bustes en marbre de Le Verrier et d'Elie de Beaumont.

— Observations et éléments de la comète a 1881 (L. Swift). Note de M. G. Bigourdan, présentée par M. Mouchez.

— Sur les fonctions fuchsiennes. Note de M. E. West, présentée par M. Hermite.

— Relations algébriques entre les sinus supérieurs d'un même ordre. Note de M. Rouyaux, présentée par M. Yvon Villarceau.

— Sur les sinus d'ordres supérieurs. Note de M. E. West, présentée par Yvon Villarceau.

— Sur les spectres phosphorescents discontinus obtenus dans le vide presque parfait, par MM. Crookes. L'auteur constate : 1° que l'alumine précipitée de l'alun par l'ammoniaque se comporte comme le rubis, donnant une lumière cramoisie et le spectre observé par M. Becquerel.

L'alumine ainsi obtenue et souvent exposée aux actions électriques prend peu à peu une teinte rosée permanente et présente des indices de cristallisation, résultant de mouvements moléculaires souvent répétés.

Dans quelques cas, l'alumine brille d'une lumière verte. Telle est la portion de cette terre qui, dans sa précipitation par l'ammoniaque de son sulfate, se sépare seulement par l'ébullition. Telle est aussi celle qui est précipitée de l'acétate. M. Crookes a même rencontré un cristal de rubis dont la phosphorescence est verte.

L'auteur passe en revue les oxydes métalliques et constate, pour chacun d'eux, la nature des teintes et les accidents variés auxquels leur phosphorescence donne lieu.

La phosphorescence de la glucine est bleue ; celle de la zircone, vert bleuâtre pâle très brillante ; celle de l'yttria, verdâtre terne ; celle de l'erbine, jaunâtre ; celle de l'acide titanique, brun foncé ; celle de la magnésie, rose ; celle de la baryte hydratée, jaune orangé vif ; celle de la strontiane hydratée, d'un beau bleu ; celle de la chaux, jaune orangé vif ; celle de la potasse, bleu faible ; celle de la soude, jaune ; celle de la lithine, rouge faible.

Les diamants ont une très vive phosphorescence, généralement bleue ; mais ceux de la plus belle eau ne sont pas les plus remarquables à cet égard. Les diamants qui, à la lumière solaire, manifestent une légère fluorescence disparaissant par l'interposition d'un verre jaune, ont généralement une phosphorescence plus vive ; elle est d'un vert jaunâtre pâle.

Plusieurs substances semblent dépourvues de phosphorescence ; tels sont l'oxyde de didyme, l'acide stannique, les oxydes de fer, de chrome, de cérium, la baryte anhydre, la thorine.

L'auteur fait remarquer que la thorine possède un pouvoir d'absorption pour les gaz

supérieur à celui de tous les autres corps absorbants. Chauffée dans un tube où l'on fait le vide, elle y crée, en se refroidissant, un vide tel que l'étincelle capable de franchir $0^m,050$ dans l'air ne peut pas traverser $0^m,001$ dans l'espace ainsi raréfié. Il existe, dans presque toutes les substances essayées, une phosporescence rémanente qui persiste plus ou moins après que l'électricité a cessé d'agir. Le carbonate de chaux cristallisé possède au plus haut degré ce pouvoir rémanent. D'ailleurs, le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire du spath d'Islande phosphorescent ont des lumières de polarisation contraire.

Enfin, M. Crookes annonce que ses études l'ont conduit à découvrir des traces de corps nouveaux qu'il croit pouvoir signaler comme des indices certains de l'existence de métaux inconnus qu'il s'occupe à isoler.

M. Edm. Becquerel rappelle, à propos de la Communication de M. Crookes, qu'il a étudié avec détail, au spectroscope, la composition de la lumière émise par les corps phosphorescents placés dans le phosphoroscope, et notamment par l'alumine naturelle ou artificielle, ainsi que par beaucoup de minéraux; qu'il a déjà signalé un grand nombre des faits observés par M. Crookes dans les tubes vides, et qu'il a montré le parti que l'on pouvait tirer de l'analyse spectrale de la lumière de phosphorescence pour la recherche de la nature et de l'état physique des différents corps.

Il rappelle également qu'il a fait usage le premier, dès 1857, du mode d'excitation des corps phosphorescents qui consiste à renfermer ces corps dans des tubes vides ou à gaz très raréfié, traversés par des décharges électriques, méthode qui donne une émission de lumière de même composition que celle observée quand les corps sont excités par des rayons lumineux dans le phosphoroscope; mais il a reconnu que par ce moyen, dans certains cas, l'élévation de température des substances exposées aux décharges électriques, ainsi que la lumière électrique elle-même quand ces décharges passent à la surface des corps, compliquent l'effet observé.

En rendant les corps phosphorescents au moyen des rayons solaires d'une réfrangibilité déterminée et en les plaçant pour cela dans un phosphoroscope, il a éliminé toute émission de lumière étrangère à l'action phosphorescente propre du corps.

— Nouvel interrupteur pour les bobines d'induction. Note de M. Marcel Deprez. — Je lis dans une note de M. Ducretet, insérée aux *Comptes-rendus* de la séance du 23 mai, la description d'une modification apportée à l'interrupteur des bobines d'induction; or, cette modification n'est qu'une forme de celle que j'ai réalisée il y a près d'un an, et qui a été présentée, il y a quelque temps déjà, à la Société de physique, etc.

— Sur le miroir conique. Réponse à une communication de M. Pifre. Mémoire de M. Mouchot.

— Discussion de la théorie des trois sensations colorées fondamentales. Caractères distinctifs de ces couleurs. Note de M. A. Rosenstiehl.

— Sur l'essence de serpolet. Note de M. Febve, présentée par M. Berthelot. — Une première distillation a séparé le liquide en deux produits : l'un incolore, bouillant entre 170° et 200° l'autre, fortement coloré, entre 200° et 250°.

Le premier soumis à la distillation fractionnée a passé presque entièrement à 175° et 180°. C'est un liquide incolore doué d'une odeur de citron ayant une densité de 0,873 à 0°. Ce corps doit être considéré comme un cymène $C^{20}H^{14}$.

La seconde portion de l'essence renferme un produit oxygéné et des carbures à points d'ébullition élevés. C'est un liquide incolore, huileux, d'une odeur suave. Il bout à 244°-245°. C'est un thymol $C^{24}H^{16}O^{4}$.

— Sur les microzymas géologiques; réponse à une récente communication de MM. Chamberland et Roux; par M. A. Bechamp. — M. Pasteur a présenté à l'Académie, dans la séance du 16 de ce moi (Voir m. s. juin p. 572), une note par laquelle MM. Chamberland et Roux nous apprennent que, sur l'invitation de M. Pasteur, ils ont institué des expériences dont le résultat les a portés à affirmer que les *microzyma cretæ* n'existent pas.

A ces expériences j'oppose les miennes : elles m'ont permis de dessiner ces microzymas et d'obtenir avec leur concours de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide lactique et de l'acide butyrique. Je ne veux pas, incidemment, discuter des résultats négatifs ; j'aurai l'occasion de le faire lorsque je publierai l'ensemble des expériences auxquelles j'ai consacré les fonds que l'Académie m'a fait l'honneur de mettre à ma disposition pour l'étude des microzymas géologiques.

— Sur un vanadate de plomb et de cuivre du Laurium. Note de M. F. Pisani, présentée par M. Descloizeaux.

Parmi les minéraux du Laurium, localité célèbre par quelques espèces intéressantes qu'on y a rencontrées, je viens de trouver un vanadate de plomb cuprifère. Le minéral se présente en croûtes plus ou moins cristallines, ou en enduits, souvent à structure mamelonnée, sur un quartz massif dans lequel il y a de la galène parsemée en petite quantité, ainsi que des enduits de malachite et quelquefois du calcaire. Lorsque la matière est bien cristalline, la couleur est d'un noir verdâtre, et, quand elle est moins cristalline ou en enduits, sa couleur est d'un vert olive plus ou moins clair. Poussière jaune, un peu verdâtre. Les cristaux étant excessivement petits, quoique nets, je n'ai pu en déterminer la forme avec assez de certitude.

Comme il est difficile de séparer le minéral de sa gangue, je n'ai pu en prendre la densité. L'analyse a été faite en traitant par de l'acide azotique étendu, afin de séparer le quartz, et ce dernier, étant pesé, a été déduit. Ce qui se dissout est un vanadate de plomb et de cuivre, avec un peu de chaux, dont voici la composition :

	Oxygène.		
Acide vanadique....................................	25.53	11.1	
Oxyde de plomb....................................	50.75	3.64	7.36
Oxyde de cuivre....................................	18.40	3.72	
Chaux....................................	1.53	0.59	
Eau....................................	4.25	3.70	
	100.46		

Ces nombres conduisent au rapport 5 : 3.3 entre l'oxygène de l'acide vanadique et celui des bases. La formule serait donc $(Pb, \dot{C}u)^3 \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{V}}d$, comme dans l'*eusynchite* ou la *tritochorite*, si l'on considère le peu de chaux et l'eau comme provenant de la gangue. Ce serait donc une eusynchite cuprifère, mais contenant des équivalents égaux de plomb et de cuivre, comme dans la psittacinite et la mottramite. »

Sur l'existence du terrain Cambrien à Saint-Léon et Châtelperron (Allier). Note de M. A. Julien.

— Sur le terrain houiller de Commentry ; expériences faites pour en expliquer la formation. Note de M. H. Fayol, présentée par M. Daubrée.

— Des mouvements de la grenouille, consécutifs à l'excitation électrique. Note de M. Ch. Richet, présentée par M. Vulpian.

— Sur les actions vaso-motrices symétriques. Note de MM. J. Teissier et Kaufmann, présentée par M. Vulpian.

— A 4 heures 1/2, l'Académie se forme en comité secret.

Séance du 6 juin. — Deux dépêches de Sa Majesté l'empereur du Brésil, annoncent une comète par Cruls et les éléments de la dite comète.

— Sur les ascensions droites de la lune observées à Alger par M. Trépied. Note de M. Faye.

— Recherches sur la chaleur de formation du sulfure d'azote, par MM. Berthelot et Vieille.

Sur le rapport de M. le commandant Roudaire, relatif à sa dernière expédition dans les chotts tunisiens. Note de M. de Lesseps.

— Observations sur les résultats géologiques fournis par les missions de M. le commandant Roudaire dans les chotts tunisiens, par M. Hebert.

— Nouvelles analyses sur la jadéite et sur quelques roches sodifère, par M. A. Damour.

J'ai exposé, il y a plusieurs années (*Comptes rendus*, 4 mai 1863, 20 et 21 août 1865), les caractères et la composition jusqu'alors inconnus d'une espèce minérale à laquelle j'ai donné le nom de *jadéite*. Cette matière, employée, dans l'Inde et dans la Chine, à la confection de vases, d'amulettes, de grains de collier, etc., est apportée en Europe sous ces formes diverses. J'ai fait voir qu'on la rencontre aussi dans nos contrées, mais non pas à l'état brut, et toujours sous forme de coins, de hachettes et autres objets préhistoriques provenant des dolmens, des cavernes anciennement habitées et des terrains quaternaires.

Aucun gîte naturel de cette substance minérale n'étant encore connu sur notre continent, on a présumé que les objets préhistoriques dont elle forme la matière avaient été importés dans nos contrées par les peuplades émigrées de l'extrême Orient. Cette question qui présente de l'intérêt au point de vue de la science archéologique, m'a déterminé à poursuivre l'étude de la jadéite et à noter les différents points géographiques sur lesquels on rencontre les objets préhistoriques dont elle constitue la matière essentielle. J'ai été secondé dans cette recherche par la collaboration du savant professeur à l'Université de Fribourg in Baden, M. le Dr Fischer (*Revue archéologique*, juillet 1878).

Je viens présenter aujourd'hui de nouvelles analyses sur des échantillons de jadéite et de diverses roches qui m'ont paru se rapprocher de cette espèce par les caractères physiques et par la composition. Ces matières ont été recueillies en Asie, en Amérique et sur quelques points de l'Europe.

La jadéite, à raison de son abondance et du volume de ses blocs dans les terrains erratiques du Thibet, pourrait prendre place dans la classification des roches simples. Il y a lieu de présumer que, s'associant encore à d'autres espèces minérales, elle doit former aussi des roches composées, comme on le voit pour la saussurite dans les euphotides, les feldspaths dans les roches granitiques, etc.

En résumé, il est bien constaté qu'il existe des gisements de jadéite en Asie, et particulièrement dans la région du Thibet. Il n'est pas douteux, à mon avis, qu'il s'en trouve également sur le continent américain, peut-être au Mexique et probablement encore, d'après les observations de La Condamine et de Humboldt, dans les contrées de l'Amérique du Sud avoisinant le fleuve des Amazones.

Il serait prématuré sans doute d'affirmer, dès aujourd'hui, que cette matière minérale existe aussi parmi les terrains du continent européen ; mais les analyses et les observations que j'ai présentées ci-dessus permettent du moins d'augurer qu'on en trouvera quelque gisement, soit dans la chaîne des Alpes, soit dans tout autre lieu peu distant de cette région. Si cette prévision se vérifie, la présence des haches en jadéite sur notre continent trouvera son explication naturelle, sans qu'il soit nécessaire de recourir à l'hypothèse de la migration d'anciennes peuplades asiatiques. »

M. Boussingault ajoute, à propos de la Communication précédente, qu'il a examiné, après La Condamine et de Humboldt, les pierres du fleuve des Amazones connues sous le nom de *pierres des Amazones*. On ne les a encore rencontrées qu'en galets, et beaucoup de ceux-ci ont été façonnés par les anciens Indiens.

M. Daubrée fait remarquer qu'il est facile de comprendre que certaines substances minérales ne soient encore connues qu'à l'état de cailloux. Sans parler des substances lourdes, telles que le platine, le diamant et d'autres gemmes, qui, en raison de leur forte densité se sont concentrées dans des lavages naturels, des substances très tenaces, comme la néphrite ou la jadéite, au lieu d'être triturées en parties impalpables, sont restées en fragments volumineux.

— Etude sur l'électricité se manifestant à bord des navires actuels. Remarques incidentes concernant : 1° l'influence du mode d'ajût ou de soudure dans les circuits électriques complexes ; 2° le principe d'un hygromètre électrique et d'un avertisseur d'incendie par M. A. Ledieu.

— Sur le rôle de l'acide phosphorique dans les sols volcaniques. Note de M. P. Gasparin.

Dans un travail récemment publié, M. le professeur Ricciardi, qui vient de se livrer à une étude sur les terrains dérivés de l'Etna, a signalé la présence dans ces terrains, en proportion variable, d'un mineral, l'*anitrite phosphorique*. Il faut remarquer que cette présence n'est pas mentionnée dans le travail spécial de M. Valtershausen, publié à Leipzig en 1880. Enfin, abordant les questions agronomiques, M. Ricciardi attribue la fertilité et la mise en production rapide des terrains éruptifs de l'Etna à la présence de ce mineral.

Sans vouloir diminuer en rien le mérite des recherches de M. le professeur Ricciardi, je puis dire que l'Académie connaît depuis longtemps la richesse en acide phosphorique des terrains volcaniques modernes et anciens, et j'ai moi-même, sans prétendre au titre d'inventeur, signalé cette propriété dans mon petit Traité publié dans les *Mémoires de la Société nationale d'agriculture* en février 1872. J'en ai donné des exemples dans la vigne du professeur Gemellara, sur la route de Catane à l'Etna, dans la célèbre vigne de Lacryma-Christi et dans les terrains de Pont-du-Château, dans la Limagne d'Auvergne.

Mais je dois faire une remarque sur l'opinion émise par M. Ricciardi, attribuant à l'abondance de l'acide phosphorique la fertilité rapide et exceptionnelle des terrains dérivés de l'Etna.

Sans doute, il est très-précieux pour les agriculteurs d'avoir dans leurs terrains un réservoir d'acide phosphorique en quelque sorte inépuisable : ils ont une préoccupation de moins. Toutefois, cette surabondance n'entre pour rien dans les phénomènes de végétation. Un jardin exubérant de fertilité entre Catane et Nicolosi ne contient que 2 millièmes d'acide phosphorique; les terres de la plaine du Vistre à Nîmes, de Saint-Contest à Caen, de Castro Giovanni (Etna) en Sicile n'en contiennent guère plus de 1 millième. Les terres d'alluvion de l'Ardèche et du Rhône descendent encore au-dessous.

En résumé, malgré toute la valeur d'un approvisionnement considérable d'acide phosphorique, la fertilité d'un sol ne dépend pas, à un moment donné, de cet excès. Un dosage au-dessus de 5 dix-millièmes est très-suffisant, et si les terrains, comme ceux de Caen et de Nîmes, sont entretenus par les apports des villes, ceux des sols d'alluvion par les visites des rivières, ils n'ont rien à envier au point de vue de la production. Enfin, la rapidité de la mise en produit des terrains de l'Etna tient surtout à la concomitance de formations boueuses et au climat, qui hâte la décomposition des laves, en sorte que l'approvisionnement en matériaux organiques se présente ou se forme avec une promptitude exceptionnelle.

Ainsi la vigne Gemellara contient 21 pour 100 de matières organiques; une terre blanche, cultivée en oseraies, au sommet de l'Epomeo, 8 pour 100; une terre de la Solfatara, en châtaigniers, 20 pour 100; une terre de Torre di Lipera, de Catane à Nicolosi, plus de 4 pour 100, et la terre en jardin précédemment citée, entre Catane et Nicolosi, 4.5 pour 100. Les formations volcaniques du Vésuve citées dans cette Note n'offrent rien de comparable, sauf à Capoue, où une antique succession de cultures a constitué un approvisionnement de 4 pour 100 en matériaux organiques. »

— Les vignes du Soudan de feu Th. Lécard, par M. J.-E. Planchon. — « Plutôt vaguement esquissées que méthodiquement décrites, les vignes soi-disant annuelles de feu le regretté voyageur Th. Lécard sont restées pour les botanistes des énigmes à peu près indéchiffrées. Les efforts tentés pour rapprocher ces espèces d'autres espèces connues ne pouvaient aboutir qu'à des conjectures incertaines.

Les erreurs que l'on retrouve dans ses Notes et ses exemplaires mal étiquetés font craindre que, dans la confection du cadre où toutes les espèces ont été réunies, il n'y ait eu des confusions et des transpositions de noms.

C'est, en tout cas, par une confusion de langage que Lécard a appelé *laciniées* des feuilles simplement palmatifides. Aucune des vignes ne montre des feuilles profondément découpées : aucune surtout ne peut être comparée à la vigne vierge, comme il l'a fait pour sa *vigne à bois blanc* des pages 6 et 8 de sa brochure.

Ces confusions, qu'explique la mort prématurée de l'infortuné voyageur, doivent nous rendre très-réservés dans l'interprétation de ses Notes au moyen des échantillons d'her-

bier qu'on a tirés de ses collections et groupés peut-être un peu arbitrairement dans le tableau qu'il m'a été permis d'étudier. Les choses s'élucideront peut-être lorsque les graines de ces plantes auront donné des sujets fleuris et fructifiés. En attendant, il m'a semblé utile de donner une idée de l'ensemble de ces vignes intéressantes. Je le fais au point de vue exclusivement botanique, réservant à l'expérience le soin de prononcer sur la valeur pratique de ces plantes et sur leur supposée acclimatation. Tout ce que je puis dire à cet égard, c'est que la rusticité, sous le climat de Marseille, d'une espèce de *Cissus* (*Cissus Rocheana*, Planch.), originaire de l'intérieur de Sierra Leone, prouve qu'il ne faut pas trop se hâter de juger du tempérament des plantes d'après des notions générales, mais qu'il faut soumettre chaque espèce à la culture avant de vouloir en préjuger l'échelle de résistance aux conditions du milieu nouveau dans lequel on les transporte. »

— La parallaxe solaire déduite des photographies américaines du passage de Vénus de 1874. Note de M. Todd, présentée par M. Tisserand.

— Sur les fonctions de deux variables qui naissent de l'inversion des intégrales de deux fonctions données, par M. L. Fuchs.

— Sur les expressions des coordonnées d'une courbe algébrique par des fonctions fuchsiennes d'un paramètre. Note de M. E. Picard.

— Sur une propriété des fonctions uniformes. Note de M. H. Poincaré.

— Sur l'état liquide et l'état gazeux. Note de M. J.-B. Hannay. L'auteur réclame la priorité des dernières expériences faites par MM. L. Cailletet et P. Hautefeuille. — « J'ai fait depuis un an un très-grand nombre d'expériences, et j'ai complètement prouvé que, quel que soit le degré de pression, l'état liquide cesse à la température critique et que l'état gazeux survient alors.

Ce travail a été communiqué à la Société royale de Londres le 22 février 1881 ; un compte-rendu en a été publié le 10 mars.

La conclusion qu'on en déduit est que « l'état liquide a une limite qui est déterminée par une ligne isothermale passant par le point critique. »

Les conditions de l'état liquide et de l'état gazeux avaient donc été complètement examinées avant la publication de la Note de MM. L. Cailletet et P. Hautefeuille. On trouvera une description complète de l'appareil que j'ai employé dans les Notes que la Société royale m'a fait l'honneur de publier depuis trois ans. »

— Cyanures de sodium et de baryum. Note de M. Joannis, présentée par M. Berthelot.

— Sur les combinaisons de l'iodure de plomb avec les iodures alcalins. Note de M. A. Ditte. — « Quand on met de l'iodure de plomb en contact avec une dissolution d'iodure de potassium, il s'en dissout d'abord une faible quantité qui augmente avec la proportion d'iodure alcalin ; mais bientôt, lorsque cette dernière atteint une certaine valeur, le phénomène change : on voit l'iodure de plomb se gonfler, devenir de moins en moins jaune, puis finalement disparaître, tandis que la liqueur se remplit d'aiguilles blanches à peine teintées d'une légère nuance jaune. Celles-ci constituent bientôt un feutrage qui emprisonne tout le liquide. Si l'on ajoute de l'eau, elle modifie profondément les cristaux sur lesquels elle tombe ; ceux-ci deviennent jaune d'or, et, quand la quantité d'eau est suffisante, les aiguilles blanches, formant un lacis volumineux, sont remplacées par un précipité de cristaux brillants et jaunes d'iodure de plomb pur qui se rassemble au fond de la liqueur. Une élévation de température produit le même effet que l'addition d'eau ; toutefois, si la dissolution est assez riche en iodure de potassium, elle dépose par le refroidissement de belles aiguilles, longues souvent de plusieurs centimètres, blanches et dont la composition répond à la formule PbI, KI, 4HO.

La chaleur décompose cet iodure double en lui enlevant son eau : les cristaux deviennent alors jaune d'or foncé sans perdre leur éclat ; chauffés davantage, ils fondent, puis il se volatilise de l'iodure de plomb. L'alcool absolu leur enlève l'eau en les jaunissant. L'eau elle-même les décompose en dissolvant de l'iodure de potassium. »

— Du rôle et de l'origine de certains microzymas. Note de M. A. Béchamp.

— Sur la non-existence du *mycrozyma cretæ*. Réponse à une Note de M. A. Béchamp, par MM. Chamberland et Roux. — « Si M. Béchamp veut bien reproduire ses expériences d'autrefois dans des conditions plus exactes d'expérimentation, nous croyons pouvoir affirmer que ses nouveaux résultats seront rigoureusement conformes aux nôtres, c'est-à-dire qu'il n'obtiendra jamais ni fermentation ni production d'organismes microscopiques. Les mycrozymas géologiques n'ont aucune réalité. »

— Sur le mécanisme des troubles produits par les lésions corticales. Note de M. Couty (suite).

— Sur l'embryogénie des ascidies du genre *Lithonephria*. Note de M. A. Giard.

— Sur les stomatorhizes de la *Sacculina carcini* Thompson. Note de M. S. Jourdain.

— Sur la morphologie des enveloppes fœtales des chiroptères. Note de M. A. Robin, présentée par M. A. Milne-Edwards.

— Contributions à la flore cryptogamique de la presqu'île de Banks (Nouvelle-Zélande). Note de M. Crié, présentée par M. Chatin.

— M. D'Abbadie présente à l'Académie, de la part de M. E.-J. Stone, directeur de l'observatoire Radcliffe, à Oxford, d'après ses observations effectuées au cap de Bonne-Espérance, dans les années 1871 à 1879, un catalogue de douze mille quatre cent quarante et une étoiles, comprenant 565 pages in-quarto.

— M. Maumené adresse une réclamation sur un travail de M. Berthelot, qui a paru, en avril 1881, dans les *Annales de chimie et de physique*, sous le titre : *Observations sur la densité de vapeur de l'iode.*

— M. Ch. Brame fait ouvrir un paquet cacheté déposé dans la séance du 3 octobre 1859 : *Emploi contre les maladies de la peau du topique Corne et Demeaux, modifié par M. Ch. Brame.*

Séance du 13 juin. — M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une dépêche expédiée le 9 juin par S. M. l'Empereur du Brésil. Il s'agit des Élémentsde la comète Crults dont il a été question dans la séance du 6 juin.

— M. Faye, chargé par S. M. l'Empereur du Brésil de présenter à l'Académie le premier fascicule du Tome I des « Annales de l'Observatoire impérial de Rio-Janeiro », donne une analyse du contenu de cet ouvrage.

— Sur une loi simple relative à la double réfraction circulaire naturelle ou magnétique. Note de M. A. Cornu.

— Sur l'alcool dialdanique; par M. A. Wurtz. — Sous le nom de *dialdane*, l'honorable Maire du 9^e arrondissement a décrit un produit de condensation de l'aldol, produit qui renferme les éléments de 2 molécules d'aldol moins 1 molécule d'eau :

$$2C^4H^8O^2 = C^8H^{14}O^3 + H^2O.$$

C'est un corps à fonction mixte, à la fois aldehde, alcool secondaire et éther. En s'oxydant, il donne un acide monobasique $C^8H^{14}O^4$, qui forme de magnifiques cristaux.

Dans la note présentée aujourd'hui l'auteur décrit l'alcool correspondant $C^8H^{16}O^3$.

Pour l'obtenir, on traite par un grand excès d'amalgame de sodium à 1 pour 100 une solution aqueuse étendue et refroidie de dialdane, en ayant soin d'ajouter fréquemment de petites quantités d'acide chlorhydrique étendu de façon à maintenir la liqueur légèrement acide. On évapore à l'étuve en consistance sirupeuse et on distille dans le vide, à la trompe. Une partie notable du produit passe entre 160 et 175°. C'est un liquide incolore, très-épais, qui se prend, dans l'espace de quinze jours, en une masse blanche cristalline, déliquescente, soluble en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, très soluble aussi dans l'éther.

— Sur la reproduction par voie aqueuse de feldspath orthose; par MM. C. Friedel et Edmond Sarasin. — « Les inclusions aqueuses qui existent dans le quartz des granites montrent que ce minéral, et par conséquent aussi le feldspath qui l'accompagne, se sont

produits en présence de l'eau. Pour qu'un silicate anhydre se soit formé dans ces conditions, une température élevée était très-probablement nécessaire. D'autre part, les intéressantes recherches de M. Daubrée sur la décomposition du feldspath par l'eau, ayant montré que ce minéral perd du silicate de potasse même à la température ordinaire au contact de l'eau. nous avons été amenés à supposer que, si le feldspath se formait en présence de l'eau, ce ne pouvait être qu'au sein d'une eau mère assez riche en silicate alcalin. Ces considérations nous ont guidés dans des essais que nous poursuivons depuis assez longtemps déjà et qui nous ont conduits à la reproduction du *feldspath orthose*, et en même temps du *quartz* et de la *tridymite*. » Suivent la description de plusieurs méthodes et de l'appareil *casse-gueule* employés par les auteurs qui terminent en prévenant que « la solution du problème n'est pas encore complète et que leur procédé, qui s'appliquera sans doute à d'autres silicates que l'orthose, a besoin d'être encore perfectionné. »

— Compte-rendu sommaire des expériences faites à Pouilly-le-Fort, près Melun, sur la vaccination charbonneuse; par M. Pasteur, avec la collaboration de MM. Chamberland et Roux. — « Dans une lecture que j'ai faite à l'Académie le 28 février dernier (1), qui avait pour objet la découverte d'une méthode de préparation des virus atténués du *charbon*, je m'exprimais ainsi, en mon nom et au nom de mes jeunes collaborateurs :

« Chacun de nos microbes charbonneux atténués constitue pour le microbe supérieur un *vaccin*, c'est-à-dire un virus propre à donner une maladie plus bénigne. Quoi de plus facile, dès lors, que de trouver dans ces virus successifs des virus propres à donner la *fièvre charbonneuse* aux moutons, aux vaches, aux chevaux sans les faire périr et pouvant les préserver ultérieurement de la maladie mortelle? Nous avons pratiqué cette opération avec un grand succès sur les moutons. Dès qu'arrivera l'époque du parcage des troupeaux dans la Beauce, nous en tenterons l'application sur une grande échelle. »

« L'affection charbonneuse fait perdre chaque année tant de millions à la France, il serait si désirable de pouvoir en préserver les espèces ovine, bovine, chevaline, que l'occasion d'une application de la méthode de vaccination dont je parle s'est offerte à nous presque immédiatement, sans que nous ayons eu à attendre l'époque du parcage des moutons.

« Dès le mois d'avril dernier, la Société d'agriculture de Melun, par l'organe de son président, M. le baron de la Rochette, me proposa de se rendre compte par une expérience décisive des résultats que je venais d'annoncer à l'Académie. Je m'empressai d'accepter, et le 28 avril il fut convenu et affirmé ce qui suit :

« 1° La Société d'agriculture de Melun met à la disposition de M. Pasteur soixante moutons.

« 2° Dix de ces moutons ne subiront aucun traitement.

« 3° Vingt-cinq de ces moutons subiront deux inoculations vaccinales, à douze ou quinze jours d'intervalle, par deux virus charbonneux inégalement atténués.

« 4° Ces vingt-cinq moutons seront, en même temps que les vingt-cinq restants, inoculés par le charbon très virulent, après un nouvel intervalle de douze ou quinze jours.

« Les vingt-cinq moutons non vaccinés périront tous ; les vingt-cinq vaccinés résisteront, et on les comparera ultérieurement avec les dix moutons réservés ci-dessus, afin de montrer que les vaccinations n'empêchent pas les moutons de revenir à un état normal.

« 5° Après l'inoculation générale du virus très virulent aux deux lots de vingt-cinq moutons vaccinés et non vaccinés, les cinquante moutons resteront réunis dans la même étable; on distinguera une des séries de l'autre en faisant, avec un emporte-pièce, un trou à l'oreille des vingt-cinq moutons vaccinés.

« 6° Tous les moutons qui mourront charbonneux seront enfouis un à un dans des fosses distinctes, voisines les unes des autres, situées dans un enclos palissadé.

« 7° Au mois de mai 1882, on fera parquer dans l'enclos dont il vient d'être question

(1) Voir *Moniteur scientifique*, avril 1881, p. 349 et 371.

vingt-cinq moutons neufs n'ayant jamais servi à des expériences, afin de prouver que les moutons neufs se contagionneront spontanément par les germes charbonneux qui auront été ramenés à la surface du sol par les vers de terre.

« 8° Vingt-cinq autres moutons neufs seront parqués tout à côté de l'enclos précédent, à quelques mètres de distance, là où l'on n'aura jamais enfoui d'animaux charbonneux, afin de montrer qu'aucun d'entre eux ne mourra du charbon.

Addition à la convention-programme précédente.

« M. le président de la Société d'agriculture de Melun ayant exprimé le désir que ces expériences pussent être étendues à des vaches, j'ai répondu que nous étions prêts à le faire, en avertissant toutefois la Société que, jusqu'à présent, les épreuves de vaccination sur les vaches n'étaient pas aussi avancées que celles sur les moutons, qu'en conséquence il pourrait arriver que les résultats ne fussent pas aussi manifestement probants que sur les moutons. Dans tous les cas, j'exprimais ma reconnaissance à la Société de Melun de vouloir bien mettre dix vaches à notre disposition, que six seraient vaccinées et quatre non vaccinées, qu'après la vaccination les dix vaches recevraient en même temps que les cinquante moutons l'inoculation du virus très virulent. J'affirmais d'autre part que les six vaches vaccinées ne seraient pas malades, tandis que les quatre non vaccinées périraient en totalité ou en partie, ou du moins seraient toutes très-malades,

« Ce programme, j'en conviens, avait des hardiesses de prophétie qu'un éclatant succès pouvait seul faire excuser. Plusieurs personnes eurent l'obligeance de m'en faire la remarque, non sans y mêler quelque reproche d'imprudence scientifique. Toutefois, l'Académie doit comprendre que nous n'avions pas libellé un tel programme sans avoir de solides appuis dans des expériences préalables, bien qu'aucune de ces dernières n'eût l'ampleur de celle qui se préparait. Le hasard, d'ailleurs, favorise les esprits préparés, et c'est dans ce sens, je crois, qu'il faut entendre la parole inspirée du poëte : *Audentes fortuna juvat.*

« Les expériences ont commencé le 5 mai, dans la commune de Pouilly-le-Fort, près Melun, dans une ferme appartenant à M. Rossignol.

« Sur le désir de la Société d'agriculture qui avait pris l'initiative des essais, on convint de remplacer deux moutons par deux chèvres, et, comme aucune condition quelconque d'âge ou de race n'avait été fixée par nous, les cinquante-huit moutons étaient d'âge, de race et de sexe différents. Sur les dix animaux de l'espèce bovine, il y avait huit vaches, un bœuf et un taureau.

« Le 5 mai 1881, on inocula, au moyen d'une seringue de Pravaz, vingt-quatre moutons, une chèvre et six vaches, chaque animal par cinq gouttes, d'une culture d'un virus charbonneux atténué. Le 17 mai, on réinocula ces vingt-quatre moutons, la chèvre et les six vaches par un second virus charbonneux également atténué, mais plus virulent que le précédent.

« Le 31 mai, on procéda à l'inoculation très-virulente qui devait juger de l'efficacité des inoculations préventives des 5 et 17 mai. A cet effet, on inocula d'une part les trente et un animaux précédents, vaccinés, et d'autre part vingt-quatre moutons, une chèvre et quatre vaches. Aucun de ces derniers animaux n'avait subi de traitement préalable.

« Le virus très virulent qui servit le 31 mai était régénéré des corpuscules-germes du parasite charbonneux conservé dans mon laboratoire depuis le 21 mars 1877.

« Afin de rendre les expériences plus comparatives, on inocula alternativement un animal vacciné et non vacciné. L'opération faite, rendez-vous fut pris, par toutes les personnes présentes, pour le jeudi 2 juin, par conséquent après quarante-huit heures seulement depuis le moment de l'inoculation virulente générale.

« A l'arrivée des visiteurs, le 2 juin, les résultats émerveillèrent l'assistance. Les vingt-quatre moutons et la chèvre qui avaient reçu les virus atténués, ainsi que les six vaches, avaient toutes les apparences de la santé ; au contraire, vingt et un moutons et la chèvre, qui n'avaient pas été vaccinés, étaient déjà morts charbonneux ; deux autres des moutons non vaccinés moururent sous les yeux des spectateurs, et le dernier de la série s'éteignit à la fin du jour.

« Les vaches non vaccinées n'étaient pas mortes. Nous avons déjà prouvé antérieurement que les vaches étaient moins sujettes que les moutons à mourir du charbon; mais toutes avaient des œdèmes volumineux autour du point d'inoculation, derrière l'épaule. Certains de ces œdèmes ont pris, les jours suivants, de telles dimensions, qu'ils contenaient plusieurs litres de liquide, déformaient l'animal : l'un deux même touchait presque à terre. La température de ces vaches s'éleva de 3°. Les vaches vaccinées n'éprouvèrent ni élévation de température, ni tumeur, pas la moindre inappétence, ce qui rend le succès des épreuves tout aussi complet pour les vaches que pour les moutons.

« Le vendredi 3 juin, une des brebis vaccinées mourut. L'autopsie en fut faite le jour même par M. Rossignol et par M. Garrouste, vétérinaire militaire. La brebis fut trouvée pleine, à terme, et l'agneau mort dans la matrice depuis douze à quinze jours. L'opinion des vétérinaires qui ont fait l'autopsie est que la mort de cette brebis devait être attribuée à la mort du fœtus.

« Les expériences dont je viens de présenter un compte rendu sommaire ont excité la plus vive curiosité dans le département de Seine-et-Marne et dans les départements voisins. Elles ont eu pour témoins plusieurs centaines de personnes, parmi lesquelles je citerai le président de la Société d'agriculture de Melun, M. de la Rochette; M. Tisserand, directeur de l'Agriculture; le préfet de Seine-et-Marne, M. Patinot; un des sénateurs du département, M. Foucher de Careil, président du Conseil général; M. Bouley, membre de cette Académie; le Maire de Melun, M. Marc de Haut. président, et M. Decauville, vice-président du Comice de Seine-et-Marne; plusieurs Conseillers généraux; tous les grands cultivateurs de la contrée; M. Gassend, directeur de la Station agronomique de Seine-et-Marne; M. le Dr Rémilly, président, et M. Pigeon, vice-président de la Société d'agriculture de Seine-et-Oise; M. de Blowitz, correspondant du *Times*; les chirurgiens et vétérinaires militaires à Melun; enfin, un grand nombre de vétérinaires civils, parmi lesquels je nommerai, outre M. Rossignol, de Melun, MM. Garnier et Percheron, de Paris; Nocart, d'Alfort; Verrier de Provins: Biot et Grand, de la Société médicale de l'Yonne; Thierry, de Tonnerre; Butel, de Meaux; Borgnon, de Couilly; Caffin, de Pontoise; Bouchet, de Milly; Pion, de Grignon; Mollereau, de Charenton; Cagnat, de Saint-Denis, etc.

« Je ne cacherai pas que j'éprouve ici une vive satisfaction à donner les noms des vétérinaires que le désir de connaître la vérité appela à Pouilly-le-Fort, dans la ferme de leur confrère M. Rossignol. Le plus grand nombre d'entre eux, sinon tous, avaient accueilli avec incrédulité l'annonce des résultats de notre programme. Dans leurs conversations, dans leurs journaux, ils se montraient fort éloignés d'accepter comme vraie la préparation artificielle des virus-vaccins du choléra des poules et de l'affection charbonneuse. Ce sont aujourd'hui les plus fervents apôtres de la nouvelle doctrine. La confiance de l'un d'eux, le plus sceptique au début, allait jusqu'à vouloir se faire vacciner. C'es, d'un bon augure. Ils deviendront les propagateurs de la vaccination charbonneuse. Notre concours leur est acquis. Il importe essentiellement que les cultures vaccinales soient, pour un temps du moins, préparées et contrôlées dans mon laboratoire. Une mauvaise application de la méthode pourrait compromettre l'avenir d'une pratique qui est appelée à rendre de grands services à l'agriculture.

« En résumé, nous possédons maintenant des virus-vaccins du charbon, capables de préserver de la maladie mortelle, sans jamais être eux-mêmes mortels, vaccins vivants, cultivables à volonté, transportables partout sans altération, préparés enfin par une méthode qu'on peut croire susceptible de généralisation, puisque, une première fois, elle a servi à trouver le vaccin du choléra des poules. Par le caractère des conditions que j'énumère ici, et à n'envisager les choses que du point de vue scientifique, la découverte des vaccins charbonneux constitue un progrès sensible sur le vaccin jennérien, puisque ce dernier n'a jamais été obtenu expérimentalement. »

Ce Mémoire a été également lu à l'Académie de médecine et a été le sujet d'une discussion fort intéressante. On la lira après l'Académie des sciences, à l'Académie de médecine.

— De la vaccination contre le charbon symptomatique. Observations à la suite de la Communication de M. Pasteur; par M. Bouley. — « Lorsque M. Pasteur eut fait connaître

sa mémorable découverte de l'atténuation d'un virus mortel, celui du choléra des poules, au point de le destituer de ses propriétés nuisibles et de le transformer en virus vaccinal, on devait s'attendre à ce que la voie qu'il venait d'ouvrir serait suivie et que des tentatives seraient faites sur d'autres virus pour arriver à des résultats semblables.

« C'est ce qui a eu lieu en effet.

« M. Pasteur vous a rappelé, dans une séance antérieure, comment M. Toussaint, de l'École vétérinaire de Toulouse, avait résolu le problème de transformer le virus charbonneux en virus vaccinal par l'application de la chaleur, et il s'est plu à porter témoignage de la valeur de cette découverte qui, au point de vue scientifique, a une importance considérable.

« Il en est une autre, procédant, elle aussi, du mouvement imprimé par M. Pasteur, qui, dans ces derniers temps, a été faite à l'École vétérinaire de Lyon, et qui promet d'être féconde en résultats pratiques immédiats. Déjà l'Académie a reçu communication de plusieurs Notes à ce sujet et, dans son avant-dernière séance, d'un Mémoire complet pour le Concours de la rente du prix Bréant. Si j'y reviens aujourd'hui à propos de la Communication que vient de faire M. Pasteur, c'est que la découverte des jeunes expérimentateurs de l'École de Lyon procède de celle qu'a faite M. Pasteur de la possibilité de se servir des virus mortels pour transmettre aux animaux une immunité qui les rend invulnérables aux atteintes de ces virus.

« Tel est, en effet, le résultat que MM. Arloing, Cornevin et Thomas ont obtenu par leurs expériences sur une variété de charbon désigné dans la pratique sous le nom de *charbon symptomatique*, et qui est essentiellement distinct du charbon bactéridien, car il est constitué par un autre microbe que la bactéridie.

« Les caractères distinctifs de ces deux maladies ont été donnés dans des Notes antérieures; je n'y reviens pas. Ce que je veux seulement rappeler, pour bien faire comprendre le mode de vaccination très efficace employé par les expérimentateurs de l'École de Lyon contre le charbon symptomatique, c'est que le microbe de cette maladie, très actif et mortel par ses effets lorsqu'il est mis en rapport avec le tissu cellulaire, et surtout le tissu musculaire, où il trouve les conditions d'une pullulation très énergique, ne donne lieu, au contraire, qu'à des phénomènes très effacés quand on l'introduit directement dans l'appareil vasculaire. La fièvre qu'il détermine est alors très-légère et s'éteint en très peu du temps. Mais, si éphémères que soient les effets apparents de l'introduction dans le sang du microbe du charbon symptomatique, un résultat durable n'en est pas moins obtenu : c'est l'immunité acquise contre les atteintes du virus, qui demeure alors absolument inoffensif, quand on l'injecte même à fortes doses dans le tissu cellulaire ou musculaire des animaux vaccinés.

« MM. Arloing et Cornevin viennent de donner la démonstration de cette immunité devant le Jury d'un Concours ouvert, il y a huit jours, à l'École de Lyon, pour une chaire de professeur. Ce Jury, composé de représentants des trois Écoles vétérinaires et d'un membre de la Section vétérinaire de l'Académie de Médecine, a été rendu témoin de résultats tellement positifs, qu'aucun doute sur l'efficacité de la vaccination contre le charbon symptomatique n'a pu demeurer dans l'esprit de personne.

« J'ajoute que les trois expérimentateurs de Lyon continuent leurs études, qu'ils font actuellement des essais pour obtenir des effets atténués du microbe du charbon symptomatique, soit par la culture comme M. Pasteur, soit par la chaleur comme M. Toussaint, soit par les très petites doses inoculées, comme le conseille M. Chauveau, soit enfin, comme ils l'ont fait déjà avec succès, par l'injection trachéale.

« Mais, quoi qu'il en doive être de ces tentatives, le procédé qu'ils ont suivi a déjà fait ses preuves pratiques, et il demeure acquis, dès maintenant, que, grâce aux recherches auxquelles M. Pasteur a imprimé l'impulsion par la démonstration qu'il a faite de la possibilité de faire servir les virus mortels à donner l'immunité contre eux-mêmes, l'inoculation prophylactique peut être appliquée avec succès au charbon symptomatique, comme M. Pasteur a réussi à le faire d'une manière si complète par ses expériences si ingénieuses d'atténuation des virus par des cultures méthodiques. »

— Réponse aux observations présentées par M. de Lesseps, à l'occasion de la présentation d'un nouveau Rapport de M. Roudaire sur sa dernière expédition dans les Chotts tunisiens. Note de M. E. Cosson. — Sans vouloir reprendre une discussion qui me paraît épuisée au sujet des prétendus avantages que présenterait la réalisation du projet de M. Roudaire, je ne puis laisser sans réponse des assertions qui me paraissent de nature à égarer l'opinion publique.

« Le point de départ du projet est, il ne faut pas l'oublier, que les Chotts auraient été, à l'époque géologique actuelle, directement en communication avec la mer par le Chott El-Djerid. Or, il résulte de la Note de notre éminent confrère M. Hébert, présentée à la dernière séance, sur les résultats géologiques fournis par les missions de M. le commandant Roudaire, que dans toute l'étendue de la coupe géologique du golfe de Gabès au Chott Gharsa « le sol est formé de terrain quaternaire, à l'exception du seuil de Gabès constitué par un léger bombement crétacé, qui là s'élève à 13^{m} au-dessus du niveau de la mer..... La série de ces couches quaternaires ne laisse pas que d'avoir une épaisseur considérable; cependant leur nature indique des dépôts littoraux, de lagunes et de marécages, et non des sédiments marins d'un golfe en pleine communication avec la mer. Pendant la longue période de leur formation, le seuil de Gabès était immergé, mais l'amincissement de ces dépôts au seuil, leur épaississement sur les plans latéraux montrent que déjà il y avait là un relief sous-marin qui servait de limite entre la mer et les lagunes. Peut-être, mais ce n'est qu'une hypothèse, le bombement du seuil de Gabès s'est accru postérieurement à la période quaternaire, lors de l'exhaussement général qui a mis fin à cet ensemble de lagunes et de marais. »

« La Tunisie semble avoir été émergée pendant les longues périodes comprises entre le dépôt de la craie sénonienne et celui du miocène moyen. »

Le projet de M. Roudaire est, je le répète, fondé sur l'hypothèse que le Chott El-Djerid doit être considéré comme le grand golfe de Triton des anciens. Or cette hypothèse est bien loin d'être confirmée par l'importante Note du savant confrère dont je viens de reproduire les principaux passages.

Je suis loin de contester la possibilité du creusement du chenal à travers les Chotts, de Gabès à la plage occidentale du Chott Melghir; mais que de dépenses, que de dangers entraînerait ce creusement, malgré la puissance des moyens d'exécution dont dispose à notre époque l'art des ingénieurs.

Tout l'intérêt de la question est de savoir si une semblable création offrirait des avantages réels, en rapport avec l'énormité des dépenses qu'entraînerait son exécution. »

— Sur un système d'équations différentielles; par M. Brioschi.

— Sur les moyens d'épargner l'eau dans les écluses dites *jumelles* et d'en accélérer le service. Note de M. A. de Caligny.

— M. Colladon offre à l'Académie la reproduction d'une esquisse représentant la tête, vue de profil, de Charles Sturm à l'âge de dix-neuf ans.

— La section de minéralogie avait présenté, par l'organe de son doyen, M. Daubrée, la liste suivante de candidats à la place vacante dans cette section par suite du décès de M. Delesse.

En première ligne.....................	M. Fouqué.
En seconde ligne, *ex æquo*, par ordre alphabétique........................	M. Gaudry. M. Hautefeuille. M. Mallard.

L'Académie procède à la nomination du Membre qui remplace M. Delesse.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 59,

M. Fouqué obtient...........	37 suffrages
M. Gaudry..................	22 —

M. Fouqué est élu et sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Sur les équations différentielles linéaires à coefficients périodiques. Mémoire de M. G. Floquet.

— Sur le traitement des vignes par le sulfure de carbone. Lettre de M. P. Boiteau à M. Dumas.

« Nous voici arrivés au moment où la vigne est en pleine végétation, et par conséquent à l'époque où il est permis d'apprécier comparativement les résultats obtenus par les différents moyens de défense contre le Phylloxera. Ceux que nous avons signalés les années précédentes ne font que s'accentuer et le sulfure de carbone continue à montrer sa puissance insecticide. Nos vignobles traités depuis trois ou quatre ans sont de toute beauté et leur végétation est considérée comme normale. Les opérations faites aux mois de juin et de juillet de l'année dernière, sur des vignes arrivées à un état de délabrement complet, ont donné d'excellents résultats. Après ce premier traitement d'été, des radicelles se sont formées en assez grande quantité et leur ont permis de traverser favorablement la période la plus critique de la saison. Un traitement d'hiver, appliqué dans de bonnes conditions, a détruit les insectes qui avaient échappé au traitement d'été ou qui étaient revenus par réinvasion, de sorte que les racines peuvent se développer aujourd'hui sans accidents. Ces vignes ont, à l'heure qu'il est, des bois de près de 1^m, alors qu'au mois de juillet, l'année dernière, ils avaient $0^m.10$ ou $0^m.15$.

Les traitements d'été, appliqués sur des vignobles très malades, ont l'avantage immense d'empêcher les ceps de mourir dans le courant de la campagne et de faire gagner, en trois ou quatre mois, une année de régénération. »

— M. le Ministre de l'Instruction publique informe l'Académie qu'une place de Membre de Bureau des Longitudes, appartenant au Département de la Marine, est actuellement vacante, par suite du décès de M. de la Roche-Poncié; il la prie de vouloir bien présenter prochainement deux candidats pour cette place.

— Sur les fonctions de deux variables qui naissent de l'inversion des intégrales de deux fonctions données; par M. L. Fuchs.

— Sur certains systèmes d'équations différentielles. Note de M. Halphen, présentée par M. Hermite.

— Sur l'influence de la température sur les récepteurs radiophoniques à sélénium; par M. E. Mercadier.

— Sur quelques moyens et formules de mesure des éléments électriques et des cœfficients d'utilisation avec le dispositif à deux galvanomètres. Note de M. G. Cabanellas, présentée par M. du Moncel.

— Héméralopie et torpeur rétinienne, deux formes opposées de daltonisme. Note de MM. S. Macé et W. Nicati.

— Machines élévatoires. Note de M. F. de Romilly. — C'est avec beaucoup d'éloges, dit *la Nature*, que M. le Secrétaire Perpétuel signale le modèle de machine propre à élever l'eau à des hauteurs considérables et dont M. Félix de Romilly est l'auteur. Il ne s'agit pas d'une pompe ni d'aucune disposition analogue. La force qui agit ici n'est pas la pression atmosphérique, mais la force centrifuge. L'eau placée dans une sorte de turbine et mise en rotation rapide est lancée dans le tube élévatoire. L'ascension peut, paraît-il, atteindre 150 mètres, ce qui dépasse de beaucoup tout ce qui a été fait jusqu'ici dans cette voie.

— Cyanures de strontium, de calcium et de zinc. (Suite.) Note de M. Joannis, présentée par M. Berthelot.

— Recherches sur les monamines tertiaires : I action de la triéthylamine sur les propylènes monobromés. Nste de M. É. Reboul, présentée par M. Wurtz.

— Préparation indnstrielle de l'acide formique cristallisable. Note de M. Lorin.

L'action réciproque de l'acide oxalique et d'un alcool polyatomique donne $C^2H^2O^4$, 4HO avec l'acide oxalique ordinaire et $C^2H^2O^4$ avec l'acide oxalique desséché.

J'ai indiqué le mode de préparation industrielle de l'acide aqueux (*Comptes rendus*, 1865).

On peut préparer facilement et en quantité indéterminée l'acide formique cristallisable, lequel donne l'acide absolu par une seule opération auxiliaire.

On part de la monoformine, qu'on obtient en chauffant la glycérine avec une proportion équivalente d'acide oxalique ordinaire ou desséché, ou du produit de la glycérine soumise à l'action d'une quantité quatre ou cinq fois équivalente d'acide oxalique sec, qu'on ajoute successivement lorsqu'il est en partie décomposé. Il importe de ne pas laisser un intervalle de temps trop considérable entre deux additions, pour éviter la décomposition des formines et l'abaissement du degré de l'acide formique.

On a opéré sur 560 grammes de glycérine et par des additions de 600 grammes d'acide oxalique, toujours faites d'un seul coup, et sans interrompre la préparation.

Après la quatrième addition, la saturation de glycérine est très-avancée, et l'acide formique atteint une richesse de 89 pour 100. Le titre moyen de cet acide de la première dizaine d'additions est 85, et il est 92 si l'on ne tient pas compte des premiers acides; pour la deuxième dizaine, ce titre est 95.8, pour la troisième 94.2, pour les dernières additions 94.1. Finalement, on a obtenu 15^{kg}.5 d'acide contenant 14^{kg}.4 d'acide formique vrai, au titre moyen 92.9, lequel devient 94.5, exception faite des premiers acides. Entre deux additions d'acide oxalique on a eu 730 grammes d'acide formique à 96.1. Le titre 98.5 a même été atteint, et enfin, en faisant agir 1^{kg}.5 d'acide oxalique, on a pu voir, quelques heures après, plus de 1 kilogramme d'acide formique.

Quoique l'on ait opéré à feu nu, comme pour l'acide $C^2H^2O^4$, 4HO, le bain-marie est préférable si l'opération n'est pas continue. Il faut éviter d'ajouter de l'acide oxalique trop près de l'interruption, la matière pouvant se prendre en masse.

« Les divers échantillons d'acide formique sont très limpides et fumants. Ils contiennent des traces de formines et d'acide oxalique, sans alcool allylique. D'après ce qui précède, l'acide oxalique, fût-il absolument desséché, ne saurait donner d'acide formique à 100; il faut avoirs recours à des opérations auxiliaires pour atteindre ce titre. Une distillation préalable n'est pas indispensable. On peut refroidir l'acide brut, l'enrichir à l'aide du déflegmateur Lebel-Henninger ou le soumettre à l'action de corps déshydratants : ces trois procédés donnent immédiatement de l'acide formique absolu ou presque absolu.

Parmi les corps déshydratants, l'acide borique en poudre m'a donné les meilleurs résultats. On l'ajoute *partiellement* à l'acide formique, dans un flacon que l'on agite. La température s'élève. On laisse reposer; puis on décante l'acide formique dans une cornue, et l'on distille avec ménagement, en évitant le contact des matières organiques : on ne recueille que les neuf dixièmes.

— Système nerveux des ophiures. Note de M. N. Apostolidès.

— Du temporal écailleux, dans la série des vertébrés. Note de M. Lavocat.

— Sur le phytolaque dioïque. Note de M. Balland.

— Sur la faune carbonifère de Régny (Loire) et ses relations avec celle de l'Ardoisière (Allier). Note de M. A. Julien.

— De la dissolution des fausses membranes de l'angine couenneuse par les applications locales de papaïne. Note de M. E. Bouchut, présentée par M. Wurtz. — Ce n'est sans doute pas la même chose de badigeonner avec la papaïne cette pellicule de fibrine adhérente sur les amygdales que de la faire tremper dans une solution mise à l'étuve et dans un verre. Mais la papaïne a des propriétés particulières communiquées par M. Wurtz à l'Académie dans la séance du 20 novembre 1880. Il lui a suffi de toucher et d'imprégner un instant la fibrine humide pour que celle-ci, lavée ensuite à grande eau pendant plusieurs heures, conserve la faculté de se dissoudre et de se transformer en peptone. C'est sur cette propriété fort extraordinaire que se base l'application de la papaïne au traitement de l'angine couenneuse et de la diphthérite cutanée.

L'application doit être renouvelée à plusieurs reprises, toutes les deux heures environ, et l'on voit les fausses membranes s'amincir lentement, se désagréger et disparaître définitivement au bout de trois, quatre et cinq jours.

Depuis le commencement de mes études, j'ai ainsi traité trente-deux cas, enfants ou

adultes, et n'ai eu que quatre morts. Un des malades guéris avait en même temps une diphthérite cutanée, très-épaisse, du conduit auditif externe, et un autre une conjonctivite pseudo-membraneuse. Ces deux cas ont été des plus remarquables par la rapidité de la dissolution des fausses membranes. »

— Sur un appareil destiné à supprimer les dangers des poêles mobiles. Note de M. Godefroy. — « Le chauffage par les calorifères mobiles a pris une grande extension, mais ces appareils ne sont pas sans danger ; les ventilateurs et les trappes indicatrices n'ayant pas fait disparaître le péril, j'ai songé à rechercher des procédés plus efficaces.

Afin de supprimer la prise d'air dans l'appartement, j'ai eu la pensée de prendre l'air destiné à la combustion dans la cheminée même, par un second tuyau, qui la fait communiquer avec le foyer. La cheminée et le poêle peuvent alors être hermétiquement fermés, ce qui supprime tous les passages de gaz délétères dans la chambre.

Ce résultat a été contrôlé par l'analyse chimique, qui a établi la pureté absolue de l'air chauffé. M. Rabot, chimiste expert, docteur ès-sciences, a procédé à cette opération; de son Rapport, il résulte que le poêle américain, fonctionnant dans une chambre avec toutes les précautions recommandées, laisse échapper quatre fois plus d'acide carbonique que l'air n'en contient et une certaine quantité d'acide sulfhydrique.

Un poêle fermé, avec la cheminée fermée, selon mon système, n'a fait subir aucun changement à la composition de l'air. »

Séance du 20 juin. — M. *le Ministre de l'instruction publique* adresse l'ampliation du décret par lequel la nomination de M. Fouqué est approuvée.

Sur l'invitation du président, M. Fouqué prend place parmi ses confrères.

— Observations sur la réduction simultanée de deux formes bilinéaires; par M. C. Jordan.

— Sur la préparation de l'aldol. Note de M. Wurtz.

— Nouvelle rencontre de soufre natif dans le sol de Paris; par M. Daubrée. — C'est en faisant une tranchée dans la rue Meslay, pour l'établissement d'un égoût, qu'on a rencontré du soufre natif cristallisé dans la plupart des plâtres enfouis dans la masse noire formée d'anciens débrisde toutes sortes de matières organiques infectes.

Comme dans les fouilles précédentes faites place de la République, il n'est pas douteux que la formation du soufre natif ne soit indépendante de l'action du gaz d'éclairage et qu'elle résulte de la réaction mutuelle des matières organiques sur les gravois de plâtre qui y étaient mélangés.

— Sur un nouveau thermographe. Note de M. Marey.

— Sur le projet de mer intérieure de M. Roudaire. Réponse aux observations de M. Cosson ; par M. de Lesseps.

— Sur les greffes osseuses. Note de M. Ollier.

— Phénomènes microscopiques de la contraction musculaire. Striation transversale des fibres lisses. Mémoire de M. Ch. Rouget.

— Sur les lois thermiques de l'étincelle excitatrice des condensateurs. Note de M. E. Villari, présentée par M. Jamin.

— Sur la chaleur de formation de l'oxychlorure de calcium. Note de M. André, présentée par M. Berthelot.

— Action du protoxyde de plomb sur les iodures alcalins. Note de M. A. Ditte. — L hydrate de protoxyde de plomb est immédiatement attaqué par une solution d'iodure de potassium et transformé en un oxy-iodure, que l'on peut obtenir très-bien cristallisé. Cette réaction est conforme aux données de la thermochimie.

— Sur les carbonates basiques de chaux. Note de M. F.-M. Raoult.

— Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la dissolution du chlorure d'argent. Note de M. MM. F. Ruyssen et Eug. Varenne, présentée par M. Chatin.

— Action des acides arsénique et phosphorique sur les tungstates de soude. Note de

M. J. Lefort. — Cette nouvelle Note fait suite aux beaux Mémoires de l'auteur dont les *Annales de chimie et de physique* se sont emparés.

— Recherches sur les monamines tertiaires. Action de la chaleur sur le bromure d'allyltriéthylammonium. Note de M. E. Reboul.

— Dans une nouvelle Note, M. A. Béchamp persiste dans ses affirmations sur la présence des microzymas dans la craie.

— Études sur le terrain houiller de Commentry; sa formation attribuée à un charriage dans un lac profond. Note de M. H. Fayol, présentée par M. Daubrée.

— De la transplantation des os. Expériences de transplantation osseuse inter-humaine; par M. W. Mac Ewen. — « 1° L'os transplanté est capable de vivre et de croître. 2° Les transplants inter-humains d'os vivent et croissent. 3° La transplantation inter-humaine de l'os peut produire un résultat pratique avantageux à l'humanité. 4° La totalité des éléments osseux doit être comprise dans le transplant. 5° La méthode de transplantation qui présente le plus de chance de succès est de diviser l'os avec un instrument tranchant en petits fragments. 6° Pour assurer le succès de l'opération, il faut employer le traitement antiseptique. »

— Mme ou Mlle M. de Jouffroy adresse une lettre relative aux droits de priorité de Claude de Jouffroy à l'invention du pyroscaphe, etc. Après la statue demandée viendra, sans doute, une demande de pension. Nous ne nous y opposons pas pour notre part, et quelque ami devrait rédiger un Mémoire pour faire obtenir cette pension à ses descendants, ce qui serait préférable à un monument qui coûte fort cher et n'est utile à personne, excepté cependant au marbrier.

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Séance du 14 juin

Sur la vaccination charbonneuse.

La communication faite à l'Académie des sciences dans la séance du 13 juin et que nous avons reproduite plus haut, page 689, ayant été faite également à l'Académie de médecine, une discussion a naturellement suivi cette lecture. Nous allons en extraire quelques passages significatifs.

M. Pasteur. — Parmi les indications de notre programme, il en est qui ne doivent se réaliser que dans un an; je suis absolument certain qu'on les verra se confirmer, tant sont nombreux et confirmatifs les faits expérimentaux sur lesquels j'appuie ma prévision.

Quant au vétérinaire qui a le louable désir de se faire vacciner contre le charbon, l'Académie retiendra l'importance de ce fait. Je déclare que je n'aurais aucun scrupule à lui en fournir le moyen; je me vaccinerais moi-même, pour peu que la contradiction voulût me pousser à bout.

Dans ces derniers temps nous avons vacciné des singes, afin de nous servir d'un animal plus voisin de l'homme, et nous avons obtenu des résultats très-satisfaisants.

Je voudrais que vous fussiez tous en ce moment au courant d'une communication que j'ai faite, il y a quelque temps, à l'Institut, et que j'ai eu le très-vif regret de ne pouvoir faire devant cette Académie. (En présence des attaques peu scientifiques et constamment renouvelées de deux de ses membres, je m'étais imposé l'obligation de ne plus assister à vos séances.) Vous sauriez comment on peut préparer les différents vaccins du charbon et du choléra des poules, comment on peut aller de la virulence minimum jusqu'à une

virulence tuant 100 pour 100, en passant par tous les intermédiaires. Vous sauriez que chacun de nos microbes charbonneux atténué constitue, pour le microbe supérieur, un vaccin, c'est-à-dire, un virus propre à donner une maladie plus bénigne; c'est pourquoi, dans nos expériences, nous avons d'abord employé un vaccin tuant le cobaye et non le mouton, puis un virus tuant 50 pour 100 des moutons, et enfin le vaccin le plus virulent, celui qui en tue 100 pour 100; le premier a vacciné pour le second, et le second pour le troisième.

Puisque j'ai la parole, je ferai encore remarquer combien les conditions dans lesquelles nos expériences ont été faites modifient profondément l'idée scientifique qu'on se fait habituellement du vaccin. Vous paraissez ne pas saisir, et j'en avais déjà été frappé autrefois, ce que j'ai appelé : vaccination au maximum. Les vaccinateurs oseraient-ils faire, avec du vaccin humain, des tentatives analogues à celles que nous avons faites? Tout à l'heure je disais à MM. Depaul et Blot : « Ne seriez-vous pas imprudents de vacciner une femme la veille de ses couches, si son fœtus était mort dans la matrice depuis quelques jours. » C'est la question suivante que j'aurais dû leur faire : « Oseriez-vous, dans l'état que j'indique, inoculer à cette femme le virus varioleux? » C'est là ce que nous avons fait sur cette brebis (1), à notre insu, puisque le vétérinaire lui-même ignorait son état. Je suppose que vous vacciniez vingt-cinq enfants; oseriez-vous un mois, six mois, un an après, leur communiquer le virus varioleux de la variole la plus virulente?

M. Depaul. — Parfaitement, celui de la variole confluente, si vous voulez.

M. Blot. — Mais les enfants ne sont pas des bêtes.

M. Pasteur. — Quelle imprudence! Mes travaux récents sur les virus vaccins ne vous ont-ils pas appris que, après avoir vacciné, vous ne pouvez rien connaître de la durée de l'immunité, et je suis persuadé que très-rarement vous vaccinez au maximum. Mais j'en appelle aux souvenirs de tous nos collègues! M. Brouardel pourrait vous dire le fait que j'ai cité à l'Académie, d'une femme qui eut trois fois la variole confluente, dans les intervalles des vaccinations qu'elle avait subies, et avec succès.

M. Noel Guéneau de Mussy. — J'ai vu une femme qui a eu la variole trois fois en un an.

M. Blot. — Dans mon rapport sur la vaccination obligatoire, j'ai cité un infirmier qui était dans le même cas. Il faut aussi tenir compte de la réceptivité.

M. Pasteur. — Vous voyez donc bien toute la supériorité du virus charbonneux sur le vaccin humain, puisqu'il permet des degrés de virulence, des atténuations expérimentalement démontrées et une régénération facile; en résumé, une certitude d'action que l'autre ne possède en aucune manière.

M. Depaul. — Je n'ai que quelques mots à dire, mon honorable collègue, M. Blot, ayant exprimé lui-même les observations que je voulais également présenter.

M. Pasteur vient de prétendre que les médecins n'oseraient pas vacciner des femmes prêtes à accoucher; je lui répondrai que, dans mon service, lorsqu'il entre une femme atteinte de variole, je vaccine immédiatement toutes les femmes enceintes et même celles qui sont accouchées, quelquefois depuis quelques heures à peine; jamais je n'ai vu aucun accident se produire.

M. Colin (d'Alfort). — Si je demande la parole en ce moment, ce n'est pas pour contredire M. Pasteur ou lui faire des objections, c'est pour formuler une réclamation de priorité au sujet de la question qu'il vient de traiter. Je crois être le premier qui ait parlé des inoculations préventives contre le charbon, et le premier qui ait établi, par des expériences, que les inoculations de petites quantités de virus charbonneux confèrent l'immu-

---

(1) Parmi les animaux vaccinés et qui ne devaient pas mourir d'après le programme, se trouve cette seule brebis. Suivant M. Colin, elle est morte du charbon; mais, d'après d'autres autorités et aussi d'après M. Pasteur, elle n'est pas morte du charbon, mais des suites de la vaccination faite dans un moment inopportun, de là une longue discussion dans cette séance et dans l'autre que nous avons supprimée en partie et qui expliquera ce que M. Pasteur dit en ce moment.

Dr Q.

nité à certains animaux et dans une certaine mesure. J'ai dit cela à l'Académie, il y a à peu près un an, dans la séance du 6 juillet dernier. Mais, comme il faut des citations précises à ce sujet, je les réserve pour la prochaine séance.

M. Pasteur. — Vous produirez vos textes, si bon vous semble. Ce que vous dites est tout à la fois une erreur scientifique et une erreur historique.

M. Colin. — Oui, mardi j'apporterai mes preuves. Aujourd'hui je me borne à deux réflexions.

Je crois à une immunité conférée par des inoculations préventives, puisque mes expériences me l'ont prouvée, mais je suis loin d'y croire dans une aussi large mesure que M. Pasteur; je ne sais si elle est sûre et combien de temps elle peut durer. J'ai encore en observation, depuis plusieurs années, une dizaine de chiens qui, malgré plusieurs inoculations préventives, contractent de temps en temps des pustules malignes ou des tumeurs charbonneuses, comme les chiens inoculés pour la première fois. Il me semble que M. Pasteur est un peu trop pressé en déclarant, d'après des expériences faites quinze jours ou trois semaines après ses *vaccinations*, que ses moutons ont acquis l'immunité. Il faudra voir si les animaux *vaccinés* résistent au charbon dans quelques mois ou dans quelques années, et dans quelle proportion numérique ils y résistent.

Ma seconde réflexion est celle-ci : Je me demande pourquoi M. Pasteur, au lieu de se servir de ses liquides de culture, n'a pas employé le sang charbonneux même, pour constater les effets de ses vaccinations.

M. Pasteur. — Mais demain, si vous le désirez, vous pouvez aller inoculer les moutons et les vaches de Pouilly-le-Fort par le sang le plus charbonneux. Je vous dis, moi, qu'ils ne s'en apercevront pas.

M. Colin. — Le sang charbonneux des animaux morts a une virulence incontestable, très-grande et connue de tout le monde. Les liquides dits de culture ne sont pas dans le même cas. A tels moments ils agissent, et à tels autres ils sont inertes, sans qu'on puisse bien voir la raison de cette différence.

M. Pasteur. — C'est une erreur profonde. Cela ne se passe qu'entre vos mains.

M. Colin. — Ainsi, il y a quelques années, M. Pasteur m'a donné un échantillon de ces liquides...

M. Pasteur. — Ah! oui, il y a longtemps!

M. Colin. — ... que maintenant je ne lui demanderais pas et qu'il ne voudrait plus probablement me donner; ce liquide agissait au début; il m'a tué des lapins et même un mouton; mais au bout de quelques mois il ne déterminait plus le charbon. Pourquoi était-il devenu inerte? Je l'ignore.

M. Pasteur. — Parce qu'il était devenu impur entre vos mains.

M. Colin. — Mais il n'avait pas été au contact de l'air!

M. Pasteur. — Comment l'avez-vous donc débouché?

M. Colin. — J'avais pris toutes les précautions indiquées par M. Pasteur et par ses aides, pour en prendre dans l'appareil et pour refermer celui-ci. Au moment où ce liquide était devenu inerte, il renfermait encore, comme au début, ces corpuscules brillants qu'on appelle les corpuscules-germes de la bactéridie.....

M. Pasteur. — En vérité, permettez-moi de vous dire que vous avez besoin de beaucoup étudier ces questions.

M. Colin. — Si ces corpuscules sont inaltérables; s'ils résistent à de hautes températures; s'ils se conservent dans le sol, dans des débris putréfiés, pendant des années et même indéfiniment, comment auraient-ils pu se détruire ou perdre leur activité en quelques mois seulement, dans un tube de verre bien scellé et au milieu d'un liquide demeuré clair et sans altération apparente?

M. Pasteur. — Mais vous ne savez pas retirer cet organisme de façon à ne pas introduire

dans le tube une impureté nouvelle. Comment voulez-vous qu'on accorde quelque crédit à vos assertions? Vous cherchez toujours non la vérité, mais la contradiction.

M. Colin. — Ce fait m'inspire de la défiance à l'égard des liquides de culture. J'aurais beaucoup plus de confiance dans le sang charbonneux pris pendant l'agonie ou peu de temps après la mort.

M. Pasteur. — Allez donc le prendre demain, si vous le voulez, j'y consens volontiers. Je vous en fournirai les éléments. Encore une fois, le voulez-vous?

M. Colin. — Non. Je vous remercie.

M. le Président. — J'invite M. Colin à remettre la fin de ses observations à la séance prochaine.

Nous publierons cette séance dans notre prochaine livraison.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

Séance du 8 juin 1881. — La séance est ouverte à six heures. — Présents : MM. Scheurer, Eugène Dollfus, Ehrmann, Camille Kœchlin, Horace Kœchlin, Nœlting, Prud'homme, Royet, Schæffer, Schœn, Stamm, G. Steinbach, Witt, Witz, Jeanmaire; total : quinze membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

M. Witt donne un aperçu de ses recherches sur les diamines. Il exécute sous les yeux du Comité les principales réactions de l'amidodiméthylaniline, de la métaphénylènediamine, de la métatoluènediamine, etc., en présence de certains oxydants, qui l'ont conduit à la découverte de deux nouvelles matières colorantes qu'il a fait breveter et qui sont fabriquées par la maison Casella, de Francfort. Ces deux produits, le violet neutre et le rouge neutre, sont appelés à jouer un certain rôle dans la fabrication des toiles peintes. M. Scheurer remercie l'auteur de son intéressante communication et le prie de faire une Note qui sera publiée dans les Bulletins.

M. le secrétaire donne lecture d'un Rapport présenté par M. Levy, au nom d'une Commission nommée par le Comité de mécanique à l'effet d'examiner le bien-fondé d'une demande faite par MM. Weber et Comp., de Thann, pour l'obtention du prix relatif à l'introduction dans la Haute-Alsace d'une nouvelle industrie.

M. Schœffer communique un Rapport fait en collaboration avec M. Eugène Dollfus sur la fabrication d'extraits de bois de teinture de MM. Rœssler père et fils, qui sont également en droit de concourir pour le même prix. Les rapporteurs font un grand éloge de l'établissement de ces Messieurs et demandent pour eux une médaille de première classe. — Approuvé.

M. Scheurer appelle l'attention du Comité sur une Note de M. Fergusson, présentée à l'Académie des sciences le 28 février 1881, sur les propriétés antiputrides de l'éther azoteux. Ce corps trouverait son emploi dans l'industrie pour la conservation des dissolutions d'albumine, et les essais faits dans cette voie ont donné d'excellents résultats.

M. Prud'homme présente, au nom de M. Romann, chimiste à Barcelone, une Note sur une nouvelle méthode de production des sulfures métalliques sur tissus, et spécialement du sulfure de cadmium, au moyen de xanthates. M. Romann désire faire encore quelques recherches avant de livrer son travail à la publicité.

La séance est levée à sept heures vingt minutes.

VARIÉTÉS

Constatation de l'iode dans l'urine.

Par Frédérick Field.

(*The Chemical News*, 11 mars 1881.)

Il paraîtrait qu'une solution d'un iodure est un réactif sensible pour le platine, mais cette connexité est loin d'être parfaite. Un sel de platine n'est pas un bon réactif pour l'iode quand celui-ci existe en petite quantité. Il semblerait qu'il doit y avoir un excès d'iodure pour obtenir la coloration rose. Partant, de simples particules ne suffisent pas pour colorer le liquide. Ce fait a été observé par Cottereau (1). « Il y a quelque temps, dit-il, M. Aquilina recommandait le chlorure de platine à titre de réactif pour l'iode et les iodures qui le colorent en rouge. Cependant, la réaction ne marche bien qu'avec les iodures, tels que celui de potassium, et même, en pareil cas, l'amidon est un réactif bien plus énergique pour l'iode mis en liberté. Même aussi l'acétate de plomb est pour les composés de l'iode un réactif supérieur au chlorure de platine. »

Les sels de platine, pour la proportion de 1 à 2 millièmes, donnent une couleur rose assez nette par suite de l'addition d'un excédant d'iodure de potassium à la solution, dans des tubes d'environ 20 à 25 millimètres de diamètre, tandis que le chlorure de platine ne présente aucune coloration, si la proportion de l'iodure à l'eau dans laquelle il est dissous est moindre que 1 à 25,000.

L'emploi dès lors d'un sel de platine pour la constatation de l'iode est sans utilité, car il n'a aucune importance relativement à l'amidon, au chloroforme, au benzol ou au bisulfure de carbone. L'urine reconnue contenir de l'iode sous la forme d'un sel de potasse ne donnait aucune coloration quelconque avec le chlorure de platine, bien que l'addition d'eau d'amidon développât immédiatement une teinte bleue au moment où l'iode était en liberté et qu'une goutte de chloroforme prit une couleur œillet quand on l'ajoutait au liquide. Des expériences dans ce sens m'ont conduit à la recherche de la constatation de l'iode dans l'urine, étude qui a occupé l'attention de nombreux chimistes dont les travaux ont abouti à des résultats, pour ne pas dire plus, contradictoires. Sans doute, l'urine contrarie beaucoup la délicatesse du réactif amidon, fait mis en lumière par Lœwe (2), qui dit : « La coloration bleue de l'amidon ou ne se produit pas, ou est moins nette, en présence de l'acide tannique, d'une petite quantité d'acide gallique, de l'acide pyrogallique ou de l'urine. » L'urée de l'urine a généralement été accusée d'être un empêchement à la réaction. Pellagio, dans la *Gazzetta chemica italiana*, en écrivant sur la constatation de l'iode dans l'urine par l'électrolyse, après avoir raconté ses expériences, ajoute : « Ces réactions sont moins délicates dans l'urine iodée que dans la solution pure d'iodure de potassium, parce que l'urée de l'urine les paralyse. » Giannetti, également, trouve que « l'urée détruit la couleur de l'iodure d'amidon, mais l'urine détruit la couleur de ce composé plus vite que ne le ferait la quantité correspondante d'urée pure dans une solution aqueuse. » Mes propres observations me font abonder dans ce dernier sens et supposer que *ce n'est pas* l'urée, mais quelque autre matière organique dans l'urine d'où proviendrait cette difficulté. L'urine contient au plus 2 ou 3 pour 100 d'urée, et une solution de ce corps au même degré dans l'eau n'a qu'une faible action, tandis que l'urine dissout l'iodure d'amidon avec la plus grande facilité. L'urine, cependant, doit être non diluée. Si l'iodure d'amidon est amené à se fixer et que l'on filtre le liquide surnageant, une petite quantité d'urine ajoutée à la matière solide sur le filtre la dissout immédiatement en formant une solution jaune pâle. Quand l'urine est épanchée depuis plusieurs jours, ce

(1) *Journal de chimie médicale*, t. XI, p. 637.

(2) *Manuel de chimie*, de Gmelin, t. XV, p. 97.

pouvoir dissolvant est sensiblement diminué. Néanmoins, quelques légères traces d'iode peuvent être reconnues dans l'urine, si l'expérience est vigilante et minutieuse, et il me semble que le réactif proposé par le docteur David Price, c'est-à-dire l'acide nitreux, est le plus praticable. Une goutte ou deux d'acide chlorhydrique sont ajoutées au liquide, puis une petite quantité d'eau claire d'amidon, ensuite quelques gouttes de nitrite de potassium.

Il se produit un nuage bleu bigarré, qui s'évanouit à l'agitation, si l'urine n'est pas diluée; on le distingue assez sur le moment. Mes observations ne concordent pas avec celles de signor Giannetti, bien qu'elles ne soient pas entre elles précisément comparables, car, d'une part, on s'est servi de l'eau de brome pour la constatation de l'iode, et, de l'autre, de l'acide nitreux. Le chimiste italien a constaté l'iode au moyen du bisulfure de carbone, quand l'eau d'amidon n'amenait aucune réaction; au contraire, mes expériences donnaient la réaction amidon, quand le composé du soufre refusait de fournir aucun indice. On a expérimenté sur plusieurs urines épanchées par des malades qui avaient pris régulièrement de l'iodure de potassium pendant un peu de temps. L'une d'elles trahissait la présence de l'iode plus franchement, grâce à l'emploi de l'acide nitreux et de l'amidon, et communiquait au chloroforme une teinte œillet clair, après la mise en liberté de l'iode dans le liquide. Dans quatre autres urines, l'amidon donnait la couleur bleue; mais ni le chloroforme, ni le benzol, ni le bisulfure de carbone n'étaient colorés quand on les ajoutait à la solution. Dans une autre, on ne put reconnaître l'iode. Il existait, toutefois, car, après évaporation de l'urine jusqu'à dessiccation, puis incinération dans un creuset en platine, le résidu, après avoir été malaxé avec une petite quantité d'eau, donna abondamment des traces d'iode.

En beaucoup de circonstances, il y a rarement de réactif plus délicat pour un iodure que le chlorure de palladium. En présence de l'urine, il est inefficace. Une parcelle d'iodure de potassium ajoutée à un litre d'eau (l'iodure étant d'une force seulement modérée) donne une couleur brun sombre, par suite de l'addition du chlorure de palladium. La réaction de l'albumine est encore plus frappante. Le blanc d'œuf, dissous dans l'eau, coagule le chlorure de palladium. Tout le métal est précipité, aucune trace n'en passe à travers le filtre. Quand l'iodure de potassium, en petite quantité, est dissous dans l'eau d'albumine, le précipité brunit parfois en présence du palladium; mais la réaction ordinaire est en même temps dissimulée. Dans une solution peu concentrée d'urée pure, il n'y a nulle difficulté à constater l'iode par le sel de palladium.

Les remarques ci-dessus semblent donner lieu aux conclusions suivantes :

Ni le platine, ni le palladium, ne peuvent être employés avec certitude comme réactfis pour la constatation de l'iode dans l'urine; la réaction de l'iode en liberté sur l'eau d'amidon est même plus délicate que sur le bisulfure de carbone, sur le benzol ou sur le chloroforme. Il est nécessaire, pour prouver *avec certitude* l'existence de l'iode dans l'excrétion, de détruire la matière organique avant d'employer le réactif.

Révision des méthodes chimiques.

Proposition faite par M. Ferdinand Jean et adoptée par la Société centrale des industries chimiques et agricoles dans sa séance du 22 juillet 1880.

Depuis une dizaine d'années, les transactions commerciales accusent une tendance de plus en plus marquée à prendre pour base le titre en principe utile des matières premières ou fabriquées. Les engrais, le sucre, les suifs, une foule de produits chimiques ou naturels sont maintenant vendus d'après leur titre établi par l'analyse chimique.

Le rôle du chimiste essayeur est donc fort important et ses bulletins d'analyse servent de pivot à des transactions qui se chiffrent par une somme colossale.

Si tout le monde est d'accord pour reconnaître que la vente sous la garantie de l'analyse chimique est la seule rationnelle en ce qu'elle doit sauvegarder tous les intérêts et s'opposer à la fraude, il faut avouer qu'elle n'est pas exempte d'inconvénients.

Les industriels, les commerçants s'émeuvent, en effet, à juste titre, du grand nombre de contestations et de procès qui ont pour cause les divergences que présentent certaines analyses, faites, sur une même matière, par des chimistes différents. Ils accusent la science de n'être pas en mesure de répondre aux exigences d'une vente rationnelle ayant pour base le titre chimique, et ils ne tarderaient pas à perdre confiance dans ce mode de vente si les inconvénients qu'il présente ne devaient pas disparaître.

Comme les divergences signalées dans les bulletins d'analyse signés de chimistes également instruits et consciencieux tiennent, dans la grande majorité des cas, à ce que chaque chimiste a ses méthodes, son mode d'opérer, ses tours de mains, sa manière d'interpréter les résultats, la Société centrale des industries chimiques et agricoles a pensé qu'elle rendrait un important service à la science, à l'industrie et au commerce en prenant l'initiative de recherches et d'études devant avoir pour résultat l'adoption par les chimistes essayeurs et les experts de méthodes sûres, donnant des résultats concordants pour l'essai des principales matières commerciales.

Dans sa séance du 24 mars 1881, la Société centrale a donc nommé une Commission qui est chargée de centraliser toutes les communications, renseignements, etc.

Adresser les demandes ou communications à une des personnes ci-dessous désignées :

M. Joulie, président de la Commission, 191, faubourg Saint-Denis;

M. Pellet, secrétaire, 72, avenue Kléber;

M. Ferdinand Jean, secrétaire, 133, quai Valmy.

Conférences de M. Georges Ville.

« Depuis 1851, M. Georges Ville a coutume de présenter chaque année, au champ d'expériences de Vincennes, une exposition complète de la doctrine des engrais chimiques.

« Les conférences de cette année commenceront le dimanche 26 juin, à deux heures, et seront continuées les dimanches suivants, à la même heure, jusqu'au 31 juillet.

« Devant les alarmes que la concurrence américaine a fait naître dans le monde agricole, le savant professeur du Muséum a considéré comme un devoir de s'engager personnellement dans le conflit qui commence, et, dans ce but, il a pris en main, à ses risques et périls, la direction d'une exploitation de 250 hectares, dont trois mots résument la constitution : machines, — vapeur, — engrais chimiques.

« Les conférences de cette année ne peuvent manquer de se ressentir de cette extension de ses études, bien que la question des engrais chimiques doive en former, comme par le passé, la base principale.

« Le champ d'expériences de Vincennes est situé à l'extrémité de l'avenue de la Tourelle, près la redoute de Gravelle. On s'y rend par le chemin de fer de la Bastille, par les bateaux et par les tramways. »

CORRESPONDANCE

Santa-Clara Collège, Californie, 31 mai 1881.

Monsieur le docteur Quesneville,

Je suis abonné de votre *Moniteur scientifique.* Comme j'enseigne la chimie et la physique, naturellement je trouve beaucoup de plaisir à lire tout ce qu'il y a de scientifique dans votre revue, et il y en a beaucoup.

Dans la livraison de mai 1881, je lis avec plaisir ce que vous dites sur le nouveau projet de loi sur l'exercice de la pharmacie. Vous dites que c'est la rougeur au front et avec une tristesse pleine d'amertume que vous l'avez lu. Vous dites encore qu'il y a des gens que la liberté effraie et qui lui préfèrent la servitude, etc., etc. C'est bien; vous vous élevez avec raison contre ces gens qui, avec leur despotisme, vous entravent dans l'honnête exercice de vos droits,

....

Je vous adresse un catalogue du collège dans lequel j'enseigne ; vous y lirez mon nom et vous verrez que nous ne craignons pas de marcher dans la voie du vrai progrès.

A. Cichi.

Nous remercions M. Cichi de sa bonne lettre, qui contient encore beaucoup de bons conseils dont nous ferons notre profit. Ainsi, jusqu'au fond de la Californie, des gens de science pure sont indignés qu'on ose, en 1881 et dans un pays de liberté comme la France, rédiger des projets de loi aussi attentatoires à toute liberté professionnelle et commerciale.

Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE DUNOD, ÉDITEUR, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS.

Traité élémentaire de chimie organique, par MM. Berthelot et Jungfleisch. — Seconde édition, avec de nombreuses figures dans le texte, revue et considérablement augmentée. 2 volumes grand in-8°.

M. Berthelot, en présentant cette seconde édition à l'Académie des sciences dans sa séance du 16 mai dernier, s'est exprimé ainsi :

« J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie la seconde édition de mon *Traité élémentaire de chimie organique*, édition publiée avec la collaboration de mon successeur dans la chaire de l'École supérieure de pharmacie, M. Jungfleisch, savant bien connu de l'Académie.

« Cet ouvrage repose sur la méthode de classification des substances organiques, fondée sur leur fonction chimique et sur leur synthèse progressive, méthode que j'ai proposée en 1860 dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse*. A cette époque, elle était nouvelle et tout à fait distincte, soit de la vieille classification fondée sur les conditions d'origine naturelle et les procédés d'extraction des principes immédiats, soit de la classification, par séries homologues, proposée par Gerhardt, soit de la classificatiion établie d'après l'étude séparée de chaque série, dérivée d'un même corps fondamental et qui règne encore dans la plupart des livres les plus récents.

« La classification par fonctions permet de formuler les lois générales de composition, les lois de formation et de réaction, avec plus de clarté, à mon avis, qu'aucune division fondée sur des principes différents. Vingt-deux ans d'enseignement m'en ont montré toute l'utilité, et elle commence à être adoptée par un grand nombre d'autres savants ; c'est ce qui excusera, je l'espère, les détails dans lesquels je viens d'entrer à cet égard.

« La nouvelle édition a été mise au courant de la science par des additions et développements qui en ont doublé l'étendue. Nous avons cru utile de l'enrichir de nombreuses figures, conformément à l'usage aujourd'hui reçu ; nous avons présenté, en outre, avec détail les notions pratiques et les préparations usuelles ; enfin, nous avons indiqué sommairement l'historique des principales découvertes et les noms de leurs auteurs.

« Des tables analytiques et des index très-étendus, occupant près d'une centaine de pages, rendent les recherches faciles et augmentent l'utilité de notre œuvre. Puisse-t-elle être accueillie avec une bienveillance qui réponde au travail qu'elle nous a coûté ! »

Merveilles de la Nature, par A.-E. Brehm. — **Les Insectes** (édition française); par J. Hunckel d'Herckels. Les *Insectes* forment la suite des *Mammifères* et des *Oiseaux* de A-E. Brehm. Les *Insectes* paraissent en 200 livraisons ou 20 séries, avec 40 planches sur papier teinté et 1500 dessins intercalés dans le texte.

Prix de chaque livraison : 10 centimes. — Prix de chaque série : 1 franc. — Prix de chaque livraison supplémentaire de planches : 10 centimes.

On souscrit pour recevoir *franco* par la poste soit les livraisons, soit les séries.

Abonnement de six mois : 8 francs. — Abonnement de un an : 16 francs.

Il paraît deux livraisons par semaine à partir du 14 juin 1881.

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, RUE HAUTEFEUILLE, 19

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

19836 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

476e Livraison. AOUT Année 1881

Avis aux Abonnés.

Ceux de nos Abonnés de la France qui n'ont pas acquitté leur abonnement pour 1881, sont prévenus qu'une traite de 21 francs, dont 1 franc pour frais d'encaissement, leur sera présentée dans le courant de juillet ou d'août. Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE

ACADÉMIE DE MÉDECINE

Sur la vaccination charbonneuse (Suite).

SÉANCE DU 21 JUIN

M. Colin (d'Alfort). — « A la dernière séance, j'ai demandé la parole pour formuler quelques revendications relatives au charbon. Il m'a été impossible mardi, faute de temps et sans textes sous la main, d'en bien préciser l'objet, surtout d'en établir la légitimité. Je le ferai aujourd'hui très-succinctement.

Elles doivent porter sur trois points : 1° sur le fait de l'immunité; 2° sur les moyens de l'obtenir; 3° sur la localisation du processus morbide dans les affections charbonneuses.

Il me sera facile, je l'espère, de prouver, par de courtes citations et par des dates, que mes réclamations sont parfaitement justifiées et qu'elles ne sont pas sans importance au point de vue scientifique comme à celui des applications. La situation faite à M. Pasteur est devenue tellement écrasante pour les expérimentateurs réduits à leurs propres forces, qu'il doit leur être permis de s'opposer à l'absorption des résultats de leurs travaux, si minces que puissent être ces résultats. »

Suivent les citations de ses travaux, qu'il termine ainsi :

« En résumé, la priorité m'est acquise sur les trois points dont il a été question dans cette Note :

1° Pour la constatation et la démonstration expérimentale du fait de l'immunité charbonneuse, qui est conférée à diverses espèces par les inoculations dites préventives;

2° Pour la démonstration de cet autre fait que le procédé de vaccination charbonneuse par le sang chauffé de 55 à 57 degrés est sans aucune valeur ou sans action préventive;

3° Pour la constatation d'une série de faits relatifs au rôle que les ganglions lymphatiques jouent dans l'évolution et la généralisation des états charbonneux.

Si j'ai formulé des réclamations sur ces trois points, c'est que, d'une part, j'éprouve quelque regret de voir les résultats de mes travaux passer entre les mains de ceux qui ne les ont pas obtenus, et que, d'autre part, je souffre d'être malmené par des expérimentateurs qui affichent trop de dédain pour les recherches qui ne concordent pas avec les leurs.

Que ceux qui peuvent aller vite et expérimenter en grand, grâce aux subsides additionnés du parlement, des ministères et des conseils généraux, veuillent bien me permettre de suivre la voie où je marche, peut-être avec lenteur, mais de mes propres forces, et, surtout, me laisser les résultats auxquels je puis arriver. Ce sont là les seuls subsides que je *leur demande.*

M. H. Bouley. — La Note que vient de lire M. Colin paraît avoir ce double objet, de revendiquer pour lui la priorité de la découverte d'un procédé de transmettre aux animaux, par l'inoculation, l'immunité contre le charbon, et d'établir par ce fait que, sans son initiative, M. Pasteur n'aurait rien inventé. C'est contre cette deuxième et bien étrange prétention que je veux protester. Je laisse de côté la question de priorité à l'endroit de l'immunité charbonneuse; elle est secondaire, et ceux que M. Colin a en vue, dans sa revendication, sauront bien faire valoir leurs droits, si ses prétentions ne sont pas fondées. Après tout, il ne s'agit pas là d'une méthode nouvelle : M. Colin inocule le *virus naturel*, comme on a toujours fait; seulement il l'insère à très-petites doses. Mais n'a-t-il pas eu des précurseurs dans cette voie? Par exemple, les frères Sutton qui, au siècle dernier, ont substitué l'inoculation avec la pointe d'une lancette au procédé d'inocu-

lation à doses relativement massives que l'on employait avant eux, celui qui consistait dans une longue incision du derme et l'application à demeure, dans cette incision, d'un fil imprégné de liquide virulent que l'on maintenait en place à l'aide d'un emplâtre. Peut-être aussi qu'Auzias-Turenne pourrait bien, et à juste titre, réclamer quelque chose du procédé de M. Colin? Mais laissons cela. Que M. Colin ait ou non constaté le premier que l'on peut réussir à donner l'immunité contre le charbon en ayant recours à des inoculations à de très-petites doses, quel rapport légitime peut-on établir entre ce procédé et la grande découverte de la méthode de l'atténuation des virus mortels par des procédés de culture qui permettent de destituer ces virus de leur énergie dangereuse en leur laissant assez d'activité pour que, inoculés, ils ne donnent lieu qu'à une fièvre bénigne dont l'immunité est la suite. En un mot, faire d'un virus qui tue un virus vaccinal, voilà l'œuvre de M. Pasteur; et, dans cet ordre d'idées, il n'a pas eu de modèle. C'est à lui, et à lui seul, qu'appartient cette découverte, faite d'abord avec le virus du choléra des poules, et étendue ensuite au virus charbonneux. M. Pasteur, dans ce dernier cas, ne s'est donc inspiré que de lui-même; il n'a fait qu'appliquer une méthode déjà inventée par lui.

Mais, en vérité, y a-t-il rien de plus étrange que de voir aujourd'hui M. Colin formuler une revendication contre M. Pasteur? Il a donc oublié en quels termes violents et dédaigneux il parlait devant l'Académie de médecine, le 8 mars dernier, de cette découverte dont il réclame aujourd'hui sa part? Ces termes, il faut que je les lui rappelle, ne fût-ce que pour lui montrer à quoi l'on s'expose lorsque, dans des questions de science, vérifiables par l'expérimentation, on ne s'inspire que de sa passion pour formuler des jugements.

Voici comment la découverte de l'atténuation des virus, la plus grande découverte médicale de ce siècle et peut-être de tous les siècles, a été appréciée par M. Colin dans la séance du 8 mars :

« Aujourd'hui, d'après les idées subversives qu'on met en circulation, l'atténuation des virus, obtenue par des procédés de laboratoire, aurait un autre caractère. Non-seulement l'atténuation des virus affaiblirait les propriétés de cet agent morbide, mais elle pourrait les supprimer, en laissant au virus son état de virus. On dit, par exemple : à un certain état, le virus du choléra des poules tue tous les animaux sur lesquels on l'insère; à un autre, il ne tue plus qu'une fois sur dix, sur vingt, sur cent, puis il finit par ne plus tuer du tout ou par être inoffensif.

« Je ne comprends pas de telles distinctions. Un virus est ou il n'est pas. Tant qu'il jouit de ses propriétés, il agit; une fois qu'il se trouve dépouillé de ses propriétés, il n'est plus, il n'agit plus. Ces deux états son distincts; il n'y a rien entre eux. Le virus charbonneux qui ne donne plus le charbon n'est plus le virus charbonneux. Le virus du choléra des poules qui ne produit plus le choléra n'est plus rien.

« Et si ces virus sont privés de leurs propriétés, s'ils ne sont plus rien, en vertu de quoi veut-on qu'ils deviennent des vaccins, qu'ils confèrent des immunités?

« *Non, de telles propositions n'ont pas de sens, ni au point de vue de la logique, ni à celui de la science. Pour mon compte, je les déclare contraires à tous les principes et à tous les faits d'observation et d'expérimentation. Elles sont insoutenables et, par conséquent, n'exigent aucune réfutation.* »

D'où vient qu'après avoir prononcé un pareil anathème, M. Colin commette aujourd'hui cette inconséquence de réclamer la priorité d'idées pour lesquelles, on vient de le voir, il n'avait pas assez de mépris il y a quelques mois? C'est que, le mois dernier, sont intervenues les merveilleuses expériences de Pouilly-le-Fort, qui ont prouvé par leur succès, d'autant plus éclatant qu'il était prédit par leur programme, dans quelle profonde erreur M. Colin est tombé lorsqu'il s'est permis de formuler un jugement si dédaigneux sur la découverte de M. Pasteur. Si M. Colin avait voulu se relever de cette chute profonde, il n'avait qu'un parti à prendre, loyal en même temps qu'habile : c'eût été de monter à cette tribune et de venir faire amende honorable, en toute sincérité, des erreurs de son juge-

ment. Un jour, il y a douze ou quinze ans de cela, je me suis laissé aller, moi aussi, à un jugement trop prompt sur les résultats, alors bien invraisemblables, des expériences de M. Davaine, relatives à la conservation de l'activité des virus dans un état de dilution presque à l'infini. Je fis preuve alors, il faut bien que je l'avoue, de manquement d'esprit scientifique en m'inscrivant de prime-saut contre la réalité de ces résultats parce qu'ils étaient extraordinaires. M. Davaine ne perdit pas son temps à discuter; il m'invita à être témoin de ses expériences, et il eut la complaisance de les répéter à côté d'ici, dans l'établissement de mon beau-frère, M. Vatel. Je pus ainsi constater par moi-même que tout ce qu'il avait annoncé était l'expression de la plus exacte vérité, et je me fis un devoir de venir le proclamer à cette tribune et de rendre hommage à l'esprit inventif de notre éminent collègue. Voilà, je crois, la ligne de conduite qu'on doit toujours observer. On s'honore en reconnaissant ses erreurs et en rendant justice au mérite qu'on a pu méconnaître.

Que peuvent, du reste, les dénégations contre les faits? Et quand une découverte est réelle, à quoi peuvent aboutir les efforts tentés, comme vient de le faire encore M. Colin, pour en diminuer l'importance? Quand je le vois à cette œuvre peu méritante, je me rappelle toujours la dernière strophe de l'ode qui a immortalisé Lefranc de Pompignan, et dont je ne veux lui appliquer que les derniers vers :

Tandis qu'il

> *Pousse* d'inutiles clameurs,
> Le Dieu poursuivant sa carrière,
> *Verse* des torrents de lumière
> Sur ses obscurs blasphémateurs.

M. Colin (d'Alfort). — C'est un peu usé. (On rit.)

M. H. Bouley. — Oui, c'est par des torrents de lumière que se trouve éclairée la question, tout à l'heure encore si obscure, de la nature des contagions et de leur prophylaxie par l'inoculation. Aveugle qui ne le voit pas.

M. Colin (d'Alfort). — Je ne veux pas abuser des moments de l'Académie en m'attaquant à une question compliquée qui exigerait de longs développements. Puisqu'on ne me répond pas sur celle de priorité, la seule que j'ai soulevée, je me bornerai à de courtes réflexions.

D'abord, je ne veux pas m'incliner devant la magnifique idée de l'atténuation du virus, parce que cette idée est ancienne et n'appartient pas à M. Pasteur. Je connaissais cette idée avant qu'on nous l'eût présentée comme une nouveauté. Dès le siècle dernier, et je crois l'avoir lu dans Vicq-d'Azyr, lorsqu'on pratiquait l'inoculation de la variole, à titre de moyen préventif, on cherchait à prendre le virus dans des cas d'éruption bénigne, dans des pustules non confluentes, à des moments où le liquide semblait le moins actif ou le moins dangereux. A peu près à la même époque, lorsqu'on songea à l'inoculation de la peste bovine, Detlof, Camper et d'autres recommandaient d'emprunter le virus aux cas de typhus les plus bénins, et de le prendre avant le moment où la maladie présente son maximum d'intensité. De nos jours, relativement à la même affection, les personnages importants des écoles vétérinaires et des services sanitaires en Russie, se sont attachés à atténuer l'activité des liquides virulents par une série de moyens, comme des transmissions successives nombreuses, la conservation pendant quelques semaines ou quelques mois, etc., moyens qui avaient pour résultat de donner une maladie moins grave, à accès peu accusés. Dans le cas de clavelée, si l'inoculation est employée, tous les praticiens expérimentés recommandent de choisir la sérosité des pustules petites, isolées, pour éviter autant que possible de reproduire les formes à irruption confluente. Dans l'inoculation de la péripneumonie, on tient à prendre la sérosité sur des sujets où la maladie a une faible intensité, aux points où le poumon est peu malade, etc. On cherche en un mot dans ce cas, comme dans tous les autres, un virus qui agisse, mais avec une énergie modérée, s'il est dans sa nature de reproduire des états morbides graves.

Lorsque je me sers du sang charbonneux pour conférer l'immunité ou pour déterminer des manifestations purement locales, de petites tumeurs, des œdèmes très-circonscrits, on s'imagine bien que je ne vais pas prendre le sang le plus virulent et l'insérer en grande masse. Je le prends alors que sa virulence apparaît et qu'elle est faible; j'étends souvent ce sang dans du sérum frais; j'attends souvent un ou deux jours avant de m'en servir et j'en mets de très petites gouttelettes sur la pointe de la lancette : son activité se trouve ainsi atténuée par diverses causes, notamment par le temps et par la réduction de quantité. Ce n'est pas d'aujourd'hui que je connais l'atténuation des matières virulentes, qui se produit de la même manière dans mille conditions et sous diverses influences. J'ai parlé maintes fois à l'Académie des degrés de la virulence charbonneuse et septicémique, de l'affaiblissement et de l'extinction de cette virulence dans des cas parfaitement déterminés. On n'a pas voulu de ces distinctions à un moment; on a nié, par exemple, l'influence des quantités à ce point de vue; on a dit, il suffit d'une bactéridie charbonneuse pour produire le charbon et pour tuer, d'un vibrion septique pour faire pourrir un œuf et déterminer la septicémie; d'un autre microbe engagé dans la vessie pour déterminer l'état ammoniacal des urines, etc.

Je ne m'inclinerai donc pas, en considération de l'idée de l'atténuation du virus, puisque cette idée n'est pas à M. Pasteur.

Mais M. Bouley dit : Il faut s'incliner devant le procédé d'atténuation. Non, ce procédé, je ne le connais pas. On en a, il est vrai, donné la théorie dans des dissertations à perte de vue sur la culture de la bactéridie, sur les modifications de son mycélium, la production de ces spores. Tout cela me touche peu, tout cela ne me fait pas connaître le manuel opératoire de l'atténuation. Quand j'aurai obtenu ces atténuations artificielles, quand je les aurai comparées à celles qui se produisent d'elles-mêmes ou qui résultent des moyens les plus simples, je verrai si je dois m'incliner. En attendant, je ne m'incline pas du tout.

Ce qu'on dit de l'atténuation du virus du charbon des poules par des procédés de laboratoire ne provoque pas plus d'engouement chez moi que ce qui se rapporte au virus charbonneux. Je crois connaître un peu le choléra des poules. J'en ai vu, il y a longtemps, des centaines de cas dans les fermes, aux environs d'Alfort, puis à la campagne, loin de Paris. J'ai été témoin des expériences de M. Renault, de M. Delafond, sur cette maladie, que, depuis, j'ai eu l'occasion d'étudier expérimentalement. Aujourd'hui, il me reste encore sous la main des poules cholériques qui m'ont été envoyées de la province. Or, j'ai noté que cette maladie a des formes variées et de nombreux degrés; j'ai vu aussi que sa virulence, extrême à certains moments, devient très-faible et presque nulle à d'autres. Les poules malades ou les cadavres de poules que j'ai reçus dernièrement ne transmettent même plus la maladie, ni par le sang, ni par les mucosités du bec ou les déjections intestinales, d'où je conclus que l'affection, après avoir été virulente à des degrés de plus en plus faibles, finit par ne plus l'être. M. Pasteur, qui ne me paraît bien connaître le choléra des poules que par les bouillons de culture de son microbe ou prétendu tel, pourrait se dispenser de ses cultures s'il savait tous ces détails. Il trouverait des virus atténués d'eux-mêmes, sans le secours d'aucun moyen artificiel. Ce sont ceux là que j'emploie, car je ne sais pas bien, je le répète, par quels procédés de laboratoire on prépare les autres.

D'ailleurs, avec ces virus atténués spontanément, je sais qu'on produit les effets les plus variés, les plus bizarres. Avec celui du charbon, quand on sait bien manier la lancette, la seringue de Pravaz, on obtient à peu près ce qu'on veut, suivant l'espèce d'animal qu'on choisit, le lieu, la profondeur de l'insection, la circonscription étroite ou la diffusion du dépôt : de grandes ou de petites tumeurs, peu ou point d'œdème, des accidents légers ou la mort. Aussi je réserve mes appréciations à l'endroit des virus atténués par les procédés de laboratoire, pour le moment où j'aurai pu les comparer avec ceux qui me sont connus.

M. Jules Guérin. — Je ne puis que rendre hommage au sentiment de justice qui porte notre savant collègue M. Bouley à défendre, avec autant d'ardeur que de talent, ce qu'il croit être la vérité. Mais ce sentiment, dont on ne saurait trop le louer, ne le porte-t-il pas

à juger un peu précipitamment ce qu'il considère comme telle avant l'épreuve du temps. N'est-ce pas ce qui est arrivé des expériences de M. Toussaint, dont M. Bouley nous communiqua il y a quelques mois les merveilles, et sur lesquelles je me permets de lui demander aujourd'hui son opinion? Le professeur de Toulouse, on se le rappelle, avait annoncé avoir trouvé un nouveau vaccin du charbon; ses vaccinations réussies et reproduites en divers endroits, avaient atteint le chiffre de 40.

M. Bouley. — De 18.

M. J. Guérin. — Le chiffre importe peu; mais ce qui importe davantage, c'est que les 18 ou 40 vaccinations réussies, pendant plusieurs mois, ne réussiraient plus aujourd'hui; au dire de M. Pasteur, du moins, puisqu'il a cru devoir chercher un autre vaccin.

M. Bouley. — Le vaccin de M. Toussaint est toujours bon; il avait réussi 18 fois sur 20, et M. Pasteur n'a jamais dit qu'il fût mauvais; il n'a fait qu'en chercher un meilleur.

M. J. Guérin. — J'accepte provisoirement la rectification; mais en voici la conséquence. De deux choses l'une : ou bien le vaccin de M. Toussaint était bon et alors on pouvait s'en contenter, et la découverte du professeur de Toulouse prime celle que M. Bouley célèbre aujourd'hui; ou bien le vaccin de M. Toussaint ne réussit plus, et il justifie mes réserves que j'ai exprimées en commençant.

M. Colin (d'Alfort). — La question est inutile et jugée. M. Pasteur, après moi, a condamné le procédé; l'auteur même y a renoncé.

M. J. Guérin. — Quoi qu'il en soit, et en appliquant ces réserves à la nouvelle méthode préservatrice, je dirai que, jusqu'à ce qu'elle ait reçu la consécration du temps, il est prudent de ne point en proclamer prématurément les bienfaits, sous peine d'être exposé à rendre nécessaire la découverte d'une troisième vaccine.

M. H. Bouley. — Rien de plus facile que de donner satisfaction aux demandes de M. Jules Guérin.

Il y a un an, j'ai fait part à l'Académie, au nom de M. Toussaint, de la découverte d'une méthode d'atténuation du virus charbonneux et de la transformation de ce virus en vaccin. M. Jules Guérin me demande aujourd'hui si cette découverte est réelle, ou si M. Toussaint ne s'est pas fait illusion sur la signification des faits qu'il a annoncés. Je lui réponds : oui, cette découverte est réelle; oui, on peut, en soumettant à une température de 55 degrés, pendant dix à vingt minutes, du sang charbonneux défibriné, destituer ce sang de l'excès de son énergie virulente qui le rend mortel, et lui en laisser assez, cependant, pour que son inoculation transmette une fièvre charbonneuse bénigne, à la suite de laquelle l'immunité est acquise. Voilà ce qui résulte d'expériences positives qui s'élevaient à quarante à l'époque de la dernière communication de M. Toussaint et qui, aujourd'hui, doivent être plus nombreuses.

Voilà pour la méthode de M. Toussaint.

J'arrive, maintenant, à celle de M. Pasteur. Vous venez d'entendre ce que M. Colin vient de vous en dire. Je suis vraiment étonné de la grandeur de l'ignorance de M. Colin à l'endroit de cette méthode, ou, s'il en connaît les principes, alors ce qui sera grand, ce sera son défaut de bonne foi.

J'entends M. Jules Guérin me demander si M. Pasteur a fait connaître les secrets de sa méthode. Mais oui, et tout au long, et à plusieurs reprises, dans les comptes-rendus de l'Académie des sciences. Mais, puisqu'il paraît que tout le monde n'est pas au courant de cette partie des travaux de notre éminent collègue, peut-être l'Académie me permettra-elle de lui en faire un rapide exposé.

Aussi bien, cet exposé ne sera pas inutile, pour bien faire comprendre, contre les insinuations et les *atténuations* de M. Colin, que nous sommes en présence d'une découverte de premier ordre, très-grande scientifiquement, et dont la fécondité, dans le champ de l'application, est incalculable.

Si je m'exprime avec cet enthousiasme, ce n'est pas avec irréflexion, comme M. Depaul

me le reprochait tout à l'heure, du reste avec bienveillance. Non, mon enthousiasme n'a rien d'irréfléchi ; et vous allez le comprendre. J'ai l'avantage, depuis quelques années, de vivre dans un commerce assez étroit avec M. Pasteur. Je sais avec quel scrupule il fait ses expériences ; quels soins minutieux il apporte pour éviter les causes d'erreur, et quelles garanties il veut avoir de la sûreté des résultats qu'il a obtenus avant de les livrer à la publicité. Il a une si grande jalousie de sa gloire, comme on aurait dit au dernier siècle, que rien n'est avancé par lui dont il ne soit sûr de faire la preuve.

Je parle, bien entendu, des vérités expérimentales. Quant aux interprétations des choses, on peut n'être pas toujours d'accord avec lui ; mais pour ce qui est des choses elles-mêmes, c'est-à-dire des faits établis par l'expérimentation, ils ne sortent pas du laboratoire de M. Pasteur. sans qu'ils soient démontrés, et toujours démontrables, à la condition, — je prie M. Colin de retenir cela, — qu'on s'astreindra rigoureusement aux règles tracées par le Maître. M. Dumas, qui s'y connaît en pareille matière, a porté ce témoignage de M. Pasteur que pas une de ses affirmations, à quelque ordre de travaux qu'elles se rattachent, n'a été reconnue erronée. Toutes les fois qu'elles ont été contredites, M. Pasteur n'a jamais manqué de faire la preuve de leur justesse devant ses contradicteurs, et tous ont été obligés de se rendre, M. Colin, lui-même, la seule fois qu'il s'est risqué à accepter un débat contradictoire avec M. Pasteur, dans le champ de l'expérimentation.

M. Colin (d'Alfort) : Oui, racontez donc encore une fois l'histoire de la poule, pour égayer l'Académie :

M. Bouley : Aussi, n'a-t il pas encore pu pardonner à la fameuse poule, devenue charbonneuse à sa face, malgré toutes ses dénégations anticipitées, d'avoir été obligé de signer le procès-verbal de son autopsie, pièce destinée, sans doute à rester unique dans les archives de l'Académie. De fait, M. Colin ne s'y est plus refrotté, qu'on me pardonne cette expression. Il a nié, par exemple, devant cette Académie, que la terre des fosses d'enfouissement fût virulente, après des mois, après des années écoulées. M. Pasteur a demandé à l'Académie de faire la preuve de ce qu'il affirmait devant une commission. Cette commission a été nommée, et M. Pasteur a procédé, devant elle, à la succession des manipulations nécessaires pour donner la démonstration de l'état de virulence des terres des fosses charbonneuses. M. Colin a-t il assisté à ces expériences qui pouvaient le convaincre d'erreur ? Il s'en est bien gardé. Malgré les prières très-pressantes de notre secrétaire des séances, M. Bergeron, il s'est obstinément refusé à venir dans le laboratoire de M. Pasteur avec la Commission, pour se rendre compte du *modus faciendi* et se mettre à même de l'imiter. Il y aurait encore eu là des procès-verbaux à signer !

Tout à l'heure, en parlant des inoculations pratiquées à Pouilly-le-Fort, il a fait entendre qu'il pouvait bien y avoir eu là de la supercherie ; que, suivant les régions choisies on pouvait obtenir des effets variables d'intensité ; qu'il se faisait fort de produire des résultats semblables à ceux de M. Pasteur avec le virus naturel, suivant la manière dont il l'emploirait, etc., etc. Mais que n'allait-il donc à Pouilly-le-Fort? Pourquoi ne s'est-il pas joint à l'assistance, composée en majorité d'incrédules comme lui, mais d'incrédules de bonne foi et qui n'attendaient que la preuve pour se convertir? Pourquoi n'a-t-il pas surveillé lui-même attentivement les faits et gestes de M. Pasteur et de ses aides? Pourquoi ne leur a-t-il pas présenté, sur place, les objections, sans valeur du reste et sans dignité, qu'il vient de faire tout à l'heure? Pourquoi? Je vais vous le dire : c'est que M. Colin a plus de confiance qu'il n'en affiche dans la sûreté des expériences de M. Pasteur, et que les résultats prédits par M. Pasteur, avec une audace qu'autorisaient toutes ses expériences antérieures, M. Colin redoutait de les voir se réaliser sous ses yeux. Je demeure convaincu, en effet, que si, à l'heure fixée par le programme, il avait vu couchés, côte à côte, vingt-deux des moutons non vaccinés, deux autres mourir séance tenante et le vingt-cinquième expirant, tandis que tous les moutons vaccinés étaient vivants et en pleine santé, je suis convaincu, disais-je, que malgré ses imprécations du mois de mars dernier ; malgré cette sorte de parti pris qu'il a adopté d'opposer des dénégations même aux faits, quand il n'a

pu réussir à le reproduire; malgré ce cœur d'airain qu'il s'est fait pour se défendre de toute admiration pour les travaux des autres; malgré tout, M. Colin eût suivi l'entraînement de la foule, devenue tout à coup croyante devant l'évidence des choses, et qu'au bruit des applaudissements qui ont éclaté, ses mains se seraient rapprochées, ne fût-ce que par une action réflexe. Mais à tout cela, M. Colin s'est bien gardé de s'exposer; et au lieu de se rendre aujourd'hui, comme ce serait son devoir, s'il puisait ses inspirations seulement dans l'amour de la science, il a bien mieux aimé s'abstenir pour pouvoir formuler contre la grande méthode de M. Pasteur ces critiques si mesquines que vous venez d'entendre.

Cela dit, j'arrive à l'exposé de cette méthode. Elle procède des premières recherches de M. Pasteur sur le microbe du choléra des poules.

Un premier fait d'observation sert de base à cette méthode : c'est l'atténuation graduelle de la virulence dans les liquides de culture de ce microbe, qu'on laisse exposés à l'influence de l'air pur, c'est-à-dire exempt des microbes que l'air tient d'ordinaire en suspension. Cette virulence atténuée se mesure dans son intensité au pourcentage des accidents mortels qui suivent l'inoculation : 50, 40, 20, 15, 10 pour 100, suivant que le liquide de culture a été exposé moins ou plus longtemps à l'action modificatrice de l'air.

A côté de ce premier fait, un autre a été saisi, à savoir que le virus, qui avait cessé d'être mortel, dotait l'organisme auquel on l'avait inoculé d'une immunité complète contre le virus mortel, c'est-à-dire en pleine puissance de son activité, tel qu'on le trouve dans les premières semaines qui suivent l'ensemencement dans un liquide de culture.

Ces faits constatés et bien étudiés par une longue série d expériences, la méthode de la vaccination était créée. Il était démontré, pour une maladie des plus énergiquement virulente, qu'on pouvait, en soumettant le microbe, agent de cette virulence, à des influences méthodiques de milieu, atténuer son énergie et la réduire au point qu'elle ne produisit plus d'autre effet qu'une maladie bénigne, à la suite de laquelle l'immunité demeurait acquise.

Mais ce que l'on avait obtenu par l'influence des milieux sur le microbe du choléra des volailles, ne pourrait-on pas réussir aussi à le produire, par la même influence, pour le microbe du charbon?

Cette question posée, on en demanda la solution à l'expérimentation. Quelle en fut la réponse? Toute différente. Dans les mêmes conditions de milieu que celles où le microbe du choléra des poules perdait graduellement sa virulence, celui du charbon conservait la sienne, tout aussi énergique, pendant des mois et même des années.

Pourquoi cela? Où est la cause de cette contradiction apparente?

M. Pasteur se demanda si elle ne dépendait pas des modes de génération des deux microbes. Le microbe du choléra des poules ne s'engendre que par scission ou scissiparité. On ne connaît pas ses spores. Le microbe du charbon a deux modes de génération; il est scissipare, comme celui du choléra, et il est aussi *sporipare*, c'est-à-dire que des spores se forment, et très-rapidement, en vingt-quatre ou quarante-huit heures, dans les segments qui le constituent. Or, tandis que la substance constitutive de ce que l'on peut appeler son mycélium est très-impressionnable à l'influence de l'air et se modifie, en se débilitant, pour ainsi dire, les spores, au contraire, en lesquelles réside le *devenir* de l'espèce, sont très-résistantes à ces influences; l'air est sans action sur elles. Il faut pour les détruire des agents très-énergiques, comme le feu, par exemple. Que si donc le microbe du charbon n'est pas susceptible de se modifier sous l'influence de l'air, c'est, sans doute, que son énergie est mise à l'abri de cette influence dans des spores inaltérables.

Cela étant, est-ce que si l'on prévenait la formation des spores, en maintenant le mycélium du charbon dans de telles conditions de milieu que cette formation fût suspendue, ce microbe, maintenu à l'état de mycélium, ne subirait pas les mêmes influences atténuantes, de la part de l'air, que celui du choléra des poules?

Telle fut l'idée directrice dont on s'inspira. Elle fut soumise au contrôle de l'expérimentation par le procédé suivant : l'étude expérimentale de la bactéridie charbonneuse a appris qu'entre 42 et 43 degrés, elle se cultive encore très-bien par scissiparité, mais

qu'elle n'engendre plus de spores. Cela connu, toute la question était de maintenir le liquide de culture à cette température, et d'exposer le mycélium engendré au contact de l'air pur, de la même manière que celui du choléra des poules, pour savoir si, dans ces conditions, il subirait la même atténuation que celui-ci.

Les épreuves successives, auquel il fut soumis, démontrèrent qu'il perdait graduellement de sa virulence, au point de devenir compatible avec la vie et de faire l'office de vaccin, c'est-à-dire de conférer l'immunité. Le problème de la vaccination contre le charbon était donc scientifiquement résolu, comme celui du choléra des poules. Mais dans l'application, l'altération facile du mycélium, sous l'influence des milieux, aurait donné lieu à d'assez grandes difficultés.

Alors M. Pasteur s'est demandé si le microbe qui, cultivé en liquide chaud, n'engendre plus de spores, ne les engendrerait pas de nouveau si on le mettait en liquide froid.

L'expérience fut faite, et elle démontra que la faculté germinatrice, endormie dans un milieu chaud, se réveillait dans un milieu froid, et que des spores se formaient dans les segments du mycélium atténué, comme dans ceux du mycélium doué de toute son activité virulente.

Mais ces spores, nées d'un mycélium affaibli par l'influence de la chaleur, à quel degré possédaient-elles la virulence? Était-ce la virulence forte ou une virulence en rapport exact avec le degré d'atténuation, obtenue par la culture, dans le mycélium dont cette spore procède? L'expérimentation démontra que la spore, provenant d'un mycélium atténué, n'avait qu'une virulence exactement proportionnelle à la sienne; et enfin que les bactéridies nées de ces spores atténuées ne possédaient, elles aussi, qu'une virulence exactement proportionnelle à celle de leur spore originelle. En sorte que l'on a réussi, par des cultures méthodiques, à constituer, pour ainsi dire, des *races* dans les bactéridies charbonneuses, c'est-à-dire à obtenir ce résultat, vraiment bien étrange et bien merveilleux, que l'atténuation virulente soit transmissible *héréditairement*.

Comment mesure-t-on cette virulence obtenue par la culture et transmissible par voie de génération? Par les effets produits sur des animaux susceptibles, le mouton, le cobaye, la souris blanche? Le pourcentage de mort chez le mouton permet d'avoir une mesure exacte de l'intensité de la virulence sur cette espèce. Mais le virus qui ne tue plus le mouton, peut se montrer actif sur le cobaye; et tel degré de virulence, à laquelle résiste le cobaye adulte, peut produire des effets sur le cobaye jeune, et d'autant plus qu'il est plus jeune. Enfin, un virus atténué au point d'être sans action sur le cobaye jeune, peut encore tuer la souris.

On a donc ainsi des réactifs vivants, d'une grande sûreté pour mesurer les degrés d'atténuation obtenus par la culture, et *titrer*, pour ainsi dire, les virus suivant les nécessités.

Maintenant, voici un nouveau fait, d'une extrême importance, qui résulte des expériences dont je rends compte : c'est qu'il y a des degrés dans l'immunité conférée, comme il y en a dans la virulence.

Quand il s'agit d'une maladie aussi virulente que le charbon, on conçoit qu'on ne saurait prendre trop de précautions pour conférer l'immunité définitive; il faut y aller avec une grande mesure, en donner, si je puis ainsi dire, une première dose par un virus reconnu inoffensif pour le mouton, mais qui tue le cobaye. Sous l'influence de cette première imprégnation, l'organisme du mouton est investi d'un premier degré d'immunité qui le rend invulnérable à l'action d'un virus assez fort pour tuer 50 pour 100 des moutons vierges de l'inoculation du premier degré. Enfin, lorsque les moutons, vaccinés au deuxième degré, reçoivent le virus fort, leur immunité est le plus souvent tellement complète, qu'ils lui demeurent, la plupart, insensible; et, s'ils se montrent encore susceptibles, à un certain degré, leur immunité s'achève par les effets de cette dernière inoculation.

C'est ce qui a été fait à Pouilly-le-Fort, conformément au programme tracé par M. Pasteur. Les moutons qui devaient être soumis à la vaccination ont reçu d'abord le virus faible, inoffensif pour leur organisme; puis, revêtus de la protection donnée par cette

première inoculation, ils ont reçu impunément le virus mortel à 50 pour 100. Puis, complètement protégés par cette deuxième inoculation, ils ont pu affronter la troisième, et tout s'est accompli suivant les prophéties du programme.

J'entendais dire tout à l'heure qu'il ne fallait pas se laisser emporter par de trop grandes espérances, qu'il n'y avait encore que quelques semaines écoulées depuis les expériences de Pouilly-le-Fort et que la question demeurait de savoir si les résultats obtenus par la vaccination seraient durables. M. Colin n'a pas manqué de presser sur cette corde, et, suivant son habitude, préjugeant l'avenir, de pronostiquer des effets éphémères. Je suis bien fâché de peiner M. Colin, mais ses espérances d'insuccès ne se réaliseront pas. Ce n'est pas d'hier, en effet, que M. Pasteur a commencé les expériences dont je viens de vous rendre compte; un pareil travail veut du temps pour être accompli, et les expérimentateurs de l'École normale ont pu s'assurer, par des épreuves successives, que les effets de la vaccination sont durables au delà de six et sept mois et plus encore.

Messieurs, après l'exposé que je viens de faire de cette grande découverte de l'atténuation des virus et de leur transformation en vaccin, aucun doute, n'est-ce pas, ne peut rester dans les esprits à l'endroit de l'originalité de cette invention qui ne procède d'aucune autre. Ce qui constitue cette originalité étrange et supérieure, c'est que M. Pasteur, s'inspirant de la connaissance approfondie de ce monde de la microbie, où il règne en maître, s'est emparé, pour ainsi dire, de la force de vie des microbes de la virulence et en a dirigé les mouvements, d'après un plan déterminé par lui, de manière à réduire l'énergie dangereuse de l'activité de ces microbes et à la transformer en activité bienfaisante.

Faire du microbe mortel un microbe vaccinal qui confère l'immunité contre le microbe mortel! Quelle découverte! Et comme elle est grande et comme elle est féconde; et comme elle fait honneur à la science, comme elle fait honneur à notre pays! (*Vifs applaudissements.*)

SÉANCE DU 28 JUIN 1881

Observations à l'occasion du procès-verbal

M. Bouley.—J'ai annoncé à l'Académie, dans sa dernière séance, que M. Pasteur devait se rendre à Alfort, le jeudi suivant, avec deux moutons vaccinés suivant le mode adopté à Pouilly-le-Fort, pour exposer aux élèves les principes de sa méthode de vaccination et les rendre témoins de son efficacité. Voici, en très peu de mots, car M. le Président insiste pour qu'on soit bref, le compte-rendu de cette visite. M. Pasteur, chaleureusement accueilli par les élèves et par *presque* tous les membres du corps enseignant, a fait, devant eux, une conférence sur sa méthode; puis quatre moutons ont été inoculés avec le virus *mortel :* deux qui avaient été vaccinés dans le laboratoire de l'École normale, et deux qui étaient vierges de toute inoculation préventive. M. Pasteur, en faisant pratiquer ces inoculations, annonça à l'assistance que les deux moutons non vaccinés mourraient dans les quarante-huit heures, à courir du moment de l'inoculation, tandis que les deux autres supporteraient cette épreuve sans en rien ressentir de grave. Les choses se sont accomplies suivant ces prévisions : les deux moutons vaccinés sont, aujourd'hui comme avant, en plein état de santé, tandis que les deux moutons non vaccinés sont morts au bout, l'un de trente heures, et l'autre de quarante-deux heures.

L'excursion de M. Pasteur à Alfort avait un autre objet : celui de vacciner 300 moutons du troupeau de la ferme annexée à l'École, afin de mesurer l'efficacité de l'inoculation et sa durée. 225 moutons ont été inoculés par les collaborateurs de M. Pasteur, MM. Chamberland et Roux, avec du virus faible comme à Pouilly-le-Fort, et devront être soumis à l'action d'un virus plus énergique, qui complétera leur immunité. Les 75 autres ont été vaccinés avec un virus assez actif pour que l'immunité leur soit acquise d'emblée, ce qui, au point de vue pratique, simplifierait les choses.

Toutes ces inoculations ont été parfaitement supportées, car voici un télégramme qu'a

reçu, hier soir, M. Pasteur, et qu'il vient de me transmettre, pour que je le communique à l'Académie :

« Joinville-le-Pont, 27 juin, 7 heures du soir.

« Impossible de distinguer vaccinés de non vaccinés.

« Thuillier. »

Ce laconisme a son éloquence.

Les trois cents moutons de cette expérience doivent être conservés quinze mois, et seront soumis pendant ce délai, par séries de vingt, dans le laboratoire de M. Pasteur, à l'influence d'une alimentation avec des fourrages arrosés et imprégnés de liquides de culture, c'est-à-dire de liquides chargés de spores charbonneuses. On réalisera, de cette manière, avec une grande exagération, les conditions de l'infestation dans les champs infectés.

ÉPILOGUE

Par décret en date du 7 juillet, rendu sur la proposition du Ministre de l'agriculture et du commerce, M. Pasteur, membre de l'Institut, a été promu à la dignité de grand'croix de la Légion d'honneur, pour ses travaux récents et ses nouvelles découvertes d'une grande importance, concernant les moyens propres à prévenir les maladies contagieuses, le charbon, la rage, etc. Les deux collaborateurs que l'illustre savant a associés à ses recherches : MM. Chamberland, agrégé de l'Université, docteur ès sciences, et Roux, aide de clinique à la Faculté de médecine de Paris, ont été nommés chevaliers.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 27 juin. — Observations de la comète *b* 1881 (comète de 1807) à l'Observatoire de Paris ; par M. Mouchez. — « Le ciel, presque continuellement nuageux depuis une quinzaine de jours, nous a fait perdre quelques jours de visibilité de la comète de 1807, retrouvée le 29 mai par M. Cruls, à Rio-Janeiro ; surveillée avec soin à l'Observatoire de Paris, elle n'a pu être observée que dans la nuit du 22 au 23 juin, par M. Bigourdan. L'Observatoire de Kiel, plus favorisé par le beau temps, l'observait deux heures plus tôt que nous.

Le peu de durée des nuits et la position actuelle de cette comète, qui passe au méridien supérieur, près de notre zénith, vers le milieu du jour, sont des circonstances très-défavorables pour son observation physique, parce que nous n'avons pu l'observer jusqu'ici que pendant trois ou quatre heures, aux environs de minuit, près de son passage inférieur, à petite distance de l'horizon.

Cette comète, qui a été observée pour la première fois il y a soixante-quatorze ans, par un moine italien, le 9 septembre 1807, fut observée par Pons onze jours après à Marseille, le 20 septembre, et resta visible jusqu'au 27 mars 1808 ; pendant cette longue période il fut possible de réunir nn grand nombre d'observations de cette belle comète, à l'aide desquelles Bessel en calcula une première fois les éléments ; il trouva que la durée de sa révolution devait être comprise entre 1404 et 2157 ans et était probablement de 1714 ans. Les calculs refaits, en tenant compte de nouvelles observations, lui donnèrent une période de 174 ans. Les observations qu'on va recueillir pendant sa seconde apparition permettront sans doute de déterminer les causes des perturbations ou les erreurs de calcul et d'observation qui ont si notablement rapproché son retour.

M. Tisserand me signale, au dernier moment, une comète non cataloguée, mais citée

dans l'ouvrage de Struyck (1), qui aurait été vue au cap de Bonne-Espérance en 1733, juste soixante-quatorze ans avant 1807 ; le manque d'observations précises n'a sans doute pas permis d'en calculer les éléments ; mais l'identité de la période et son apparition dans l'hémisphère sud permettent de supposer que c'est la même comète que nous observons actuellement, et qui, pour une cause d'ailleurs difficile à concevoir, n'aurait pas été observée en Europe après son passage au périhélie. Peut-être que les Hollandais, auxquels appartenait alors le cap de Bonne-Espérance, trouveront dans leurs archives quelques documents qui permettront d'utiliser cette ancienne observation, sur laquelle je viens d'appeler l'attention de M. Oudemans, le savant et habile astronome d'Utrecht.

— Sur les prolégomènes d'un nouveau Traité de météorologie publié en Italie par M. Diamilla-Muller ; par M. FAYE.

— M. JANSSEN présente une photographie de la comète actuellement visible, qui a été obtenue à l'Observatoire de Meudon, dans la nuit du 26 au 27 juin.

— M. W. HUGGINS annonce, par la dépêche suivante, qu'il a réussi à photographier le spectre de la comète :

« Photographies obtenues du spectre de la comète. Deux raies brillantes du carbone dans la partie ultra-violette. Spectre continu avec les raies de Fraunhofer.

— M. THOLLON, de l'Observatoire de Paris, annonce, de son côté, par la voie de M. Mouchez, qu'il a fait des études spectroscopiques avec l'équatorial de 14 pouces de l'Observatoire et que « le spectre de bandes fourni par la comète ressemble tellement à celui que donne la flamme bleue de l'alcool, qu'il les considère comme identiques. Le spectre de la comète est donc le spectre du carbone ou de l'un de ses composés ».

— L'Académie procède à l'élection de deux candidats qui doivent être présentés à M. le Ministre de l'instruction publique pour une place de membre du Bureau des longitudes. — Au premier tour de scrutin, M. l'amiral Cloué obtient 40 suffrages, et M. Bouquet de la Grye, 11. Il est présenté en première ligne.

Au second tour de scrutin, M. Bouquet de la Grye obtient 41 suffrages et M. Gaussin 4, et il est présenté en seconde ligne.

— Sur les fonctions fuchsiennes. Mémoire de M. H. POINCARÉ.

— Sur les accidents de végétation qui se produisent dans le traitement des vignes phylloxérées ; par M. J.-D. CATTA.

— Influence des variations de la pression atmosphérique sur la durée des oscillations d'un pendule. Extrait d'une Lettre de M. SAINT-LOUP, adressée à M. Faye.

— Observations sur la comète, et principalement sur l'aspect physique du noyau et de la queue. Note de M. C. FLAMMARION.

— Sur la surface à seize points singuliers. Note de M. G. DARBOUX.

— Sur les surfaces pour lesquelles les coordonnées d'un point quelconque s'expriment par des fonctions abéliennes de deux paramètres. Note de M. E. PICARD, présentée par M. Hermite.

— Sur les formes vibratoires des surfaces liquides circulaires. Mémoire de M. C. DECHARME.

— Sur l'emploi de prismes à liquide dans le spectroscope à vision directe. Note de M. CH. V. ZENGER.

— Photographie des couleurs par teinture de couches d'albumine coagulée. Note de MM. CH. GROS et J. CARPENTIER, présentée par M. Desains.

— Appareils pneumatiques : pnéole, spirelle. Note de M. F. DE ROMILLY.

— Sur le silicium. Note de MM. P. SCHUTZENBERGER et A. COLSON. — Du silicium cristallisé, chauffé au rouge presque blanc dans une atmosphère d'acide carbonique, absorbe ce gaz

---

(1) *Vervolg van de Beschryving der Staatsterren*, Amsterdam, 1753.

rapidement. Si l'on continue à renouveler l'acide carbonique tant qu'il y a absorption, on trouve le silicium converti en une masse blanche, légèrement verdâtre, contenant encore quelques parcelles de silicium. — Ce corps contient jusqu'à 21 pour 100 de carbone parfaitement dissimulé. Le même corps ou un corps analogue se forme, mais beaucoup plus lentement et à une température plus élevée, par l'union directe du silicium à l'oxyde de carbone.

Chauffé au rouge dans un courant d'oxygène, ce corps ne se modifie pas sensiblement. Ce résultat inattendu fait supposer aux auteurs qu'ils ont devant eux un radical composé à la fois de silicium et de carbone, un carbosilicium.

— Sur un éther cyanique du bornéol. Note de M. A. HALLER, présentée par M. Wurtz. — « Cet éther a été extrait pour la première fois des résidus de la préparation du camphre cyané (1). Pour le produire, on fait passer jusqu'à refus un courant de cyanogène bien sec dans une solution d'un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé, préparé d'après les indications de M. Baubigny. Le liquide saturé est lavé à l'eau pour enlever le cyanure de sodium, et après décantation on épuise la solution par de la soude caustique pour extraire le camphre cyané. Le carbure retient en dissolution le camphre non attaqué ainsi que le composé cherché.

Pour isoler ce dernier, on chasse par distillation le toluène, ainsi que la majeure partie du camphre, et le résidu visqueux qui reste est épuisé par l'eau bouillante. Par refroidissement, la solution aqueuse laisse déposer des aiguilles soyeuses qu'on recueille sur un filtre et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Ainsi que l'a montré M. Baubigny, dans l'action du sodium sur le camphre, il se forme un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé. Si l'on traite ce mélange par du cyanogène, il peut donc se former un mélange de camphre cyané et de bornéol cyané, en vertu de l'équation suivante :

$$C^{10}H^{15}NaO + C^2Az^2 = CAzNa + C^{10}H^{15}CAzO,$$
$$C^{10}H^{17}NaO + C^2Az^2 = CAzNa + C^{10}H^{17}CAzO.$$

— Sur le rôle de l'acide phosphorique dans les sols volcaniques. — Note de M. L. RICCIARDI. — Après avoir confondu M. Gasparin, l'auteur du *Cours d'agriculture*, avec M. P. de Gasparin, l'auteur d'une petite brochure publiée en 1872, M. Ricciardi réfute l'opinion exprimée dans la Note du 6 juin dernier, sur le peu de puissance que des traces impondérables d'acide phosphorique existant dans les sols volcaniques peuvent avoir sur la fertilité de ces terres, et ajoute que M. P. Gasparin lui a fait dire ce qu'il n'avait pas dit.

— Sur le sol volcanique de Catane. Note de M. V. TEDESCHI DI ERCOLE. — Cette Note a rapport au mémoire précédent de M. Ricciardi, et tend à prouver que M. Gasparin a critiqué le mémoire de M. Ricciardi sans avoir lu l'original et seulement un extrait fort incomplet.

« M. Ricciardi n'a pas négligé, comme l'a écrit M. Gasparin, le rôle de la potasse. En effet, après avoir tenu un compte rigoureux des différentes proportions d'oxyde de potassium qu'il a trouvées dans les laves, le professeur Ricciardi ajoute (p. 27) : *Personne ne peut douter de l'importance de la potasse dans l'agriculture après les brillants résultats obtenus par Knop, Noble,* etc. Et, quelques lignes plus bas, il ajoute : *Ce sont donc l'anhydride phosphorique, les sels ferriques et la potasse qui donnent aux terrains des environs de Catane un degré de productivité si considérable* (p. 28).

— Des phénomènes unilatéraux, inhibitoires et dynamogéniques dus à une irritation des nerfs cutanés par le chloroforme. Note de M. BROWN-SEQUARD. — *Conclusion :* « Le chloroforme, appliqué sur la peau, peut produire à distance, dans les centres nerveux et dans les nerfs et les muscles, des effets extrêmement variés inhibitoires, dynamogéniques et autres, et ces effets doivent être considérés comme résultant surtout, et souvent entièrement, d'une irritation des nerfs cutanés.

(1) *Comptes-rendus*, t. LXXXIIV, p. 627.

— Nouvelle méthode d'excitation électrique des nerfs et des muscles : Note de M. A. d'Arsonval.

— Sur l'étiologie et la pathogénie de la variole du pigeon, et sur le développement des microbes infectieux dans la lymphe. Note de M. Jolyet, présentée par M. Vulpian. — « Nos expériences, faites avec la collaboration de MM. Delâge et Lagrolet, ont pour but d'éclairer l'étiologie et la pathogénie de la variole ou *picote* des pigeons et de faire connaître le mode d'envahissement de l'organisme dans quelques affections virulentes.

« Nous ne décrirons pas ici la variole des pigeons, bien connue des éleveurs, et dans laquelle d'ailleurs on distingue les quatre périodes ordinaires de la variole humaine, et nous arriverons de suite aux faits de notre Communication, à savoir le développement des microbes dans le sang et la lymphe, corrélativement à la marche et à l'évolution de la maladie.

« L'examen microscopique du sang des pigeons atteints de variole montre que ce liquide contient un nombre infini de microbes vivants. Cette altération est constante et se retrouve chez tous les pigeons attents, soit que la maladie se développe spontanément en apparence, soit qu'elle résulte d'une inoculation, comme nous le dirons tout à l'heure.

« Quand on étudie le développement des microbes dans le sang, on observe des particularités dignes d'être notées ici. Le premier point important consiste dans le développement progressif des organismes élémentaires en rapport avec le développement de la maladie. Leur apparition dans le sang précède toujours l'apparition des phénomènes morbides. Ce fait est surtout facile à constater chez le pigeon, à la suite de l'inoculation variolique sous la peau, faite avec l'aiguille à vacciner, soit au moyen du sang d'un animal malade, soit au moyen du liquide concret des pustules.

« Si l'on examine chaque jour, à partir de l'inoculation, le sang des pigeons au microscope, voici ce qu'on observe : le premier et le deuxième jour, souvent le troisième jour, le sang ne présente rien d'anomal en apparence; toutefois, vers la fin du troisième jour, un examen attentif dénote déjà la présence des microbes dans le sang; les jours suivants, le développement parasitaire augmente d'une facon excessie, et, lorsquve le pigeon présente les symptômes manifestes de la maladie, la préparation microscopique du sang offre des myriades de microbes en mouvement.

« Cette période de la maladie, correspondant au développement silencieux du microbe dans le sang, depuis le moment de l'inoculation jusqu'à l'apparition des phénomènes morbides, répond à la période dite d'incubation, période si caractéristique des maladies virulentes et contagieuses. L'invasion se présente lorsque le microbe s'est multiplié et généralisé dans une certaine mesure. C'est à ce moment ou à l'instant qui suit de près l'éruption que l'on constate, à l'examen microscopique, le summum du développement des microbes. La troisième période ou l'éruption coïncide avec leur décroissance graduelle.

« Le pus concret des pustules renferme en abondance les microbes caractéristiques, doués, comme ceux du sang, de la propriété de faire évoluer la maladie sur les sujets sains auxquels on les inocule.

« Il résulte des faits précédents que pour nous la variole, au point de vue du développement parasitaire, est caractérisée par les périodes d'incubation et d'invasion; la pustulation cutanée n'est qu'un des modes d'élimination du virus, qui peut manquer, comme nous le verrons tout à l'heure, ou être remplacé par une autre voie d'élimination.

« Sur un certain nombre de pigeons, en effet, on constate que cette éruption cutanée fait complètement défaut, alors que tous les autres phénomènes morbides s'accomplissent comme à l'ordinaire, et que souvent la mort de l'animal en est la conséquence. Or l'autopsie révèle alors une véritable pustulation intestinale.

« Les microbes varioliques, soit des pustules, soit du sang, cultivés dans du bouillon de pigeon, ont fourni des liquides successifs de culture qui, inoculés, ont produit l'affection qui nous occupe.

« Mais c'est le sang (*in vitro*) et la lymphe qui sont les milieux de culture par excellence des microbes de la variole, soit des animaux, soit de l'homme, ainsi que de beaucoup d'autres microbes infectieux. »

— De l'influence de la nature des aliments sur le dévelopement de la grenouille. Note de M. E. Yung. — Pour le moment je me contente de conclure :

1° Que les têtards de grenouille issus d'une même ponte se développent très différemment selon la nourriture qu'on leur accorde;

2° Que les aliments dont il est question ici avantagent le développement dans l'ordre suivant : viande de bœuf; viande de poisson; albumine d'œuf de poule coagulée; substance albuminoïde de l'œuf de grenouille; substances végétales (algues);

3° Que pour ce qui concerne ces deux dernières substances, elles sont insuffisantes à transformer le têtard en grenouille;

4° Que, contrairement à une opinion générale, une substance purement albumineuse, telle que le blanc de l'œuf, suffit au têtard de grenouille pour ses transformations.

— Métamorphose de la Pédicelline. Note de M. J. Barrois, présentée par M. Robin.

— Sur la formation du kyste dans la trichinose musculaire. Note de M. J. Chatin, présentée par M. Milne-Edwards.

— M. Sidot adresse une Note « sur la fabrication d'un gaz éclairant par la distillation des matières fécales. »

— M. R. Arnoux adresse une Note sur les meilleures dispositions à adopter pour la construction des machines dynamo-électriques.

— M. G. de Lalcegade fait connaître les expériences qu'il a faites pour modifier le récepteur du photophone, en recevant les rayons solaires sur des parcelles de fer microscopiques appliquées contre une mince feuille de laiton, et maintenues adhérentes par l'action d'un aimant.

— **Séance du 4 juillet**. — Présidence de M. Wurtz. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. Etienne-Henri Sainte-Claire Deville, Membre de la section de minéralogie, décédé à Boulogne-sur-Seine le 1er juillet.

Les obsèques doivent avoir lieu demain mardi, 5 juillet.

M. le Président, avant de lever la séance, s'est exprimé en ces termes :

« Notre éminent collègue Henri Sainte-Claire Deville n'est plus. Ce n'est pas le moment de retracer sa vie et ses travaux et de rendre hommage à ses rares qualités. Une voix éloquente et amie le fera demain au bord de sa tombe. Mais je veux être l'interprète de notre douleur commune, de nos regrets unanimes. La mort nous a frappés à la tête : celui que nous avons perdu comptait parmi les chimistes les plus illustres de notre époque, et son nom appartenait à l'Europe depuis longtemps.

Ses débuts ont été marqués par des travaux qui l'ont placé immédiatement hors de pair. La découverte du toluène, celle de l'acide nitrique anhydre ont été justement remarquées et conservent aujourd'hui toute leur valeur. Ses recherches sur l'aluminium ont rendu son nom populaire et ont mis entre les mains des chimistes un réactif puissant, le sodium à bas prix, qui a été l'instrument de nombreuses découvertes. Ses travaux sur le bore, sur le silicium, sur le platine et les métaux qui l'accompagnent, lui ont donné, en chimie minérale, une compétence et une autorité incontestées.

Mais le plus grand titre de gloire de notre confrère est une conception nouvelle qu'il a introduite dans la Science, sur un mode particulier de décomposition, la *dissociation*. On croyait autrefois que la décomposition était un phénomène relativement simple, s'accomplissant et s'achevant pour chaque corps à une température fixe. Notre confrère a montré qu'il n'en est pas toujours ainsi et que la décomposition s'accomplit, dans certains cas, par degrés entre certaines limites de température, de telle sorte qu'elle s'arrête à une

température donnée, par la raison qu'il s'établit un équilibre entre le corps qui se décompose et les produits de son dédoublement. Tel est, en peu de mots, ce phénomène de la dissociation, auquel notre confrère n'avait pas donné tout d'abord son expression et sa formule définitives, mais qu'il a conçu dans son étendue et dans son importance, par une sorte d'intuition qui est le don et la marque d'un esprit supérieur.

Je m'arrête dans ce rapide énoncé. Un jour viendra où ces grandes choses seront dites avec autorité à l'Académie et au pays. Aujourd'hui je dois me borner aux paroles que je viens de prononcer, et qui feront comprendre à tous la grandeur de la perte que nous avons faite. »

Séance du 11 juillet. — M. le Président de l'Institut invite l'Académie à désigner l'un de ses Membres pour la représenter comme lecteur dans la séance publique annuelle de l'Institut, qui aura lieu le 25 octobre 1881.

— Sur la formation des queues de comètes. Note de M. Faye :

« J'ai lu dans les *Comptes rendus* du 27 juin, non sans surprise, une Note de M. Flammarion dans laquelle le savant auteur révoque en doute la matérialité des queues des comètes et l'existence de la force répulsive qui les produit, force dont j'ai fait connaître autrefois les principaux caractères.

Il est assez curieux que ces négations figurent dans le même numéro que les observations spectroscopiques de MM. Huggins, Wolf et Thollon, qui nous montrent dans l'analyse de la lumière de la comète actuelle la superposition de deux spectres dus évidemment à la présence de molécules matérielles, les unes réfléchissant la lumière du Soleil, les autres émettant en outre une lumière propre. C'est du reste ce que l'analyse spectrale a constaté pour toutes les comètes sans exception.

L'argument sur lequel l'auteur se fonde revient à supposer que la comète emporte sa queue comme un plumet faisant corps avec elle. Il en conclut que l'extrémité de ce plumet devrait balayer l'espace avec une vitesse effroyable de 16,000 lieues par seconde, et qu'en conséquence le susdit plumet n'est pas un corps, mais une apparence, une sorte de fantôme lumineux dû à l'excitation de l'éther placé derrière la comète.

C'est méconnaître une des plus grandes questions scientifiques de notre époque. Il n'y a pas d'astronome qui croie que la queue d'une comète soit un tout rigide lié au noyau. Autant vaudrait imaginer que le panache de fumée d'un paquebot parti du Havre, et qu'on voit arriver à New-York, a traversé l'Atlantique avec le bateau. Il y a deux siècles que Newton a expliqué ces choses-là en montrant que chaque tranche de la queue, prise à un instant donné, a été abandonnée par la tête à une époque antérieure, d'autant plus éloignée que cette tranche est elle-même plus distante du noyau. Chacune de ces tranches a suivi dans l'espace une orbite absolument différente de celle de la comète, et la queue n'est, dans son ensemble, que l'enveloppe des positions occupées, à un instant donné, par la série des bouffées de matière cométaire successsivement émises et chassées les jours précédents, sans qu'il subsite entre elles d'autre liaison que la commune vitesse de translation qu'elles possédaient à leur point de départ.

Le calcul s'applique parfaitement à ces phénomènes singuliers, mais non mystérieux. Bessel en a donné la formule, laquelle permet de déterminer, par la courbure de la queue, l'intensité de la force répulsive qui l'a produite. M. Bredichin, directeur de l'Observatoire de Moscou, en a tiré, dans ces derniers temps, des résultats du plus haut intérêt.

Quant à cette force elle-même que M. Flammarion nie, bien qu'à chaque comète nous en voyions les effets se dessiner au ciel en traits gigantesques, il est certain que les choses se passent comme si le Soleil était doué à la fois de deux actions, l'une attractive, propre à sa masse, l'autre répulsive, propre à son état électrique (Olbers), magnétipolaire (Bessel), calorique (Faye). On peut discuter son essence, sa nature physique, mais non ses caractères mécaniques, tels que je les ai définis, parce que ces caractères résultent des faits observés. Les voici :

1° Cette force répulsive n'est pas proportionnelle aux masses, comme l'attraction, mais

aux surfaces. Elle produit donc des effets d'autant plus marqués que les matériaux qui la subissent sont moins denses;

2° Cette force ne s'exerce pas à travers toute matière, comme l'attraction; elle est, au contraire, affaiblie, ou même arrêtée par l'interposition du moindre écran;

3° Elle ne se propage pas instantanément, comme l'attraction, mais successivement, comme la lumière et la chaleur. Il en résulte que son action sur un point en mouvement ne s'exerce pas dans la même direction que l'attraction, bien que ces deux formes émanent du même astre;

4° Enfin cette force varie en raison inverse du carré de la distance, comme l'intensité de la lumière et de la chaleur. C'set là le seul point de ressemblance des deux forces que le Soleil exerce à la fois sur tous les corps, l'une liée à sa masse et par conséquent invariable, l'autre liée à son état physique et par conséquent transitoire.

Cette force s'exerce nécessairement sur les planètes et leurs satellites aussi bien que sur les comètes. Le premier des quatre caractères que je viens d'indiquer fait comprendre comment son action sur les planètes, incomparablement plus denses, a pu échapper jusqu'ici aux astronomes. C'est une question réservée à un avenir plus ou moins prochain.

— Théorie de la flexion plane des solides et conséquences relatives tant à la construction des lunettes astronomiques, qu'à la réglementation de ces appareils, pour les affranchir des déviations de l'axe optique produites par la flexion, par M. Yvon-Villarceau.

— Sur la vitesse de propagation des phénomènes explosifs dans les gaz, par M. Berthelot.

— Réponse à la dernière communication de M. de Lesseps, sur le projet de M. Roudaire, par M. E. Cosson.

— Sur les forages pratiqués dans les terrains qui seront traversés par le canal de Panama. Note de M. de Lesseps.

— Étude de Thermodynamique expérimentale sur les machines à vapeur. Note de M. Ledieu.

— Sur la photographie du spectre de la comète *b* de 1881, par M. W. Huggins. — La composition chimique de la comète occupe surtout M. Huggins. MM. Liveing et Dewar ont démontré, dit-il, que les groupes observés de raies très brillantes accusent la présence du cyanogène, et qu'ils ne se présentent plus lorsque le composé de carbone que l'on étudie ne contient pas d'azote.

Il faut donc admettre dans la matière de la comète la présence de l'azote, aussi bien que celle du carbone et de l'hydrogène, qui donnent lieu à ces groupes brillants dans la partie visible du spectre de la comète d'aujourd'hui.

— M. Berthelet présente à ce sujet les observations suivantes: « Suivant le savant astronome anglais, dit-il, les comètes émettent une lumière propre qui, d'après l'analyse spectrale, accuse la présence du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Ces éléments sont indiqués par les spectres qui caractérisent l'acétylène et l'acide cyanhydrique.

Ces résultats me paraissent rendre vraisemblable l'origine électrique de la lumière propre des comètes.

En effet, j'ai montré que l'acétylène se produit d'une manière immédiate et nécessaire, toutes les fois que ses éléments, carbone et hydrogène, se trouvent en présence, sous l'influence de l'arc électrique. Si l'on ajoute de l'azote à l'acétylène, sous l'influence des étincelles ou sous celle de l'arc électrique, j'ai reconnu qu'il se forme aussitôt de l'acide cyanhydrique, dont la formation électrique constitue peut-être le caractère chimique de l'azote le plus net et le plus prompt à se manifester. Les spectres de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique sont donc caractéristiques de l'illumination électrique d'un gaz contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, libres ou combinés. Si le spectre de l'acétylène apparaît également dans la combustion des gaz hydrocarbonés, celui de l'acide cyanhydrique, au contraire, ne résulte pas de la présence de l'azote libre dans les gaz enflam-

més. Il n'est guère possible, d'ailleurs, de concevoir une combustion continue dans les matières cométaires: tandis qu'une illumination électrique est plus facile à comprendre. Je prends la liberté de soumettre ces suggestions aux physiciens et aux astronomes. »

M. DE GASPARIN, dans une Note très courte reconnaît le bien fondé des réclamations de M. le professeur Ricciardi.

— M. DE JANSSEN donne lecture d'une Note « sur les photographies de la comète *b* 1881, et sur les mesures photométriques prises sur cet astre. »

— Remarques sur les accidents causés par l'emploi du sulfure de carbone, dans le traitement des vignes du midi de la France, par M. MAX-CORNU.

— M. LE MINISTRE *de l'Instruction publique* transmet à l'Académie un télégramme du vice-consul de France à Gabès, daté du 13 juin, et relatif à des secousses de tremblement de terre qui se sont produites dans cette ville.

— Sur la comète de 1881, observée à l'Observatoire de Rio-de-Janeiro, par M. CRULS. Note transmise par S. M. l'Empereur du Brésil, et présentée par M. Tresca.

— Observations de la comète *b* 1881, faites à l'Observatoire d'Alger. Note de M. TRÉPIER, présentée par M. Mouchez.

— Observations de la comète *b* 1881. Note de M. C. WOLF, présentée par M. Mouchez.

— Observations spectroscopiques sur la comète *b* 1881. Note de M. THOLLON, présentée par M. Mouchez.

— Essai d'explication des queues des comètes, par M. A. PICART.

— Sur la polarisation de la lumière des comètes. Note de M. PRAZMOWSKI.

— Nouvelle méthode pour déterminer certaines constantes du sextant. Note de M. GRUEY.

— Sur les groupes kléinéens. Note de M. H. POINCARÉ, présentée par M. Hermite.

— Sur un moyen général de déterminer les relations entre les constantes contenues dans une solution particulière, et celles que contiennent les coefficients rationnels de l'équation différentielle correspondante. Note de M. G. DILLNER.

— Sur les trois axes centrifuges. Note de M. E. BRASSINNE.

— Sur la mesure absolue des courants par l'électrolyse. Note de M. MASCART.

— Sur la réalité d'une équivalence cinématique en optique ondulatoire. Note de M. CROULLEBOIS.

— Sur les chlorures de fer. Note de M. P. SABATIER, présentée par M. Berthelot. Étude de thermochimie.

— Sur les oxychlorures de strontium et de baryum. Note de M. ANDRÉ, présentée par M. Berthelot. Étude de thermochimie.

— Recherches expérimentales sur la décomposition du picrate de potasse; analyse des produits. Note de MM. SARRAU et VIEILLE, présentée par M. Berthelot. — Nous avons fait connaître dans une précédente communication (Voir *Moniteur scientifique*, juin 1880, p. 680), la nature et le volume des gaz formés par l'explosion en vase clos de divers explosifs.

Nous avons signalé pour le coton-poudre les variations que subit la réaction de décomposition, lorsqu'on fait déflagrer dans une même capacité close des poids croissants de matière, de façon à faire varier la densité moyenne des produits.

La même étude appliquée au picrate de potasse nous a fourni des résultats analogues.

— Sur le décipium et le samarium. Note de M. DELAFONTAINE. — J'ai reconnu que ma décipine de 1878 était en réalité un mélange de deux oxydes nouveaux, l'un à équivalent égal à 130 environ, l'autre à équivalent notablement plus bas : le premier ne me paraît pas donner de spectre d'absorption; le second donne celui que j'ai décrit il y a plus de de deux ans.

Aucun chimiste n'a fait connaître ces faits avant moi. A la vérité, M Lecoq a annoncé plus tard la découverte du samarium, mais ce savant n'a eu entre les mains qu'un mé-

lange comme le mien. Je me crois donc en droit de nommer ces deux éléments nouveaux. — Nommez-les perruque blonde et collet noir, lui répond M. Lecoq.

M. Delafontaine refuse et, ayant maintenant deux métaux à baptiser, appellera l'un décipium, et pour mieux utiliser la bonne description du spectre d'absoption du second métal publiée par M. Lecoq, il propose de lui transférer le nom de samarium.

Espérons que l'affaire s'arrangera entre les deux conspirateurs de la samarskite.

— Action du peroxyde de plomb sur les iodures alcalins. Note de M. A. Ditte.

— Sur les éthers de la morphine considérée comme phénol. Note de M. E. Grimaux. — J'ai annoncé, dans un premier mémoire, que la morphine présente un caractère phénolique, et peut fournir des éthers au même titre que le phénol, et j'ai décrit deux derivés : l'éther méthylique identique avec la codéine, et l'éther éthylique ou *codéthyline*.

J'ai essayé depuis l'action de divers chlorures, bromures et iodures alcooliques ou de corps analogues, et j'ai constaté comme il était facile à prévoir, que la réaction est générale.

L'iodure de propyle, l'iodure d'allyle, l'épichlorhydrine, le bromure d'étfiylène réagissent facilement sur la morphine sodée dans les mémes conditions que l'iodure d'ethyle. en fournissant de nouvelles bases, parmi lesquelles j'ai isolé et analysé le derivé éthylénique, etc., etc.

On peut donc obtenir, comme je l'avais annoncé, un nombre infini de bases nouvelles par l'action des iodures alcooliques sur la morphine sodée. Mon élève et ami M. Adam s'occupe en ce moment de l'étude de la *codamyline*, dérivée de l'iodure d'amyle.

— Recherches sur les monamines tertiaires ; III. Action de la triéthylamine sur les éthers à hydracides des alcools secondaires et tertiaires. Note de M. E. Reboul, présentée par M. Wurtz.

— Sur le camphre cyané. Note de M. A. Haller, présentée par M. Wurtz. — Suite des études de l'auteur, qui annonce une prochaine Note.

— Sur la composition de l'hydrosulfite de soude et de l'acide hydrosulfureux. Note de M. A. Bernsthsen, présentée par M. Wurtz.

— Deux faits relatifs au decilène (essence de térébenthine). Note de M. J. Maumené, — Me sera-t-il permis d'attirer l'attention de l'Académie et des chimistes sur les deux faits qu'on va lire. Leur accord avec la théorie (la théorie Maumené) est complet.

L'Académie a publié les deux faits de M. Maumené dans ses *Comptes rendus*. *La guerre au couteau*, dont ce chimiste se plaignait (Voir *Moniteur scientifique*, juin, p. 551), serait donc finie, si jamais elle a eu lieu; mais si M. Maumené veut être inséré qu'il n'inonde pas l'Académie de ses notes, comme il le fait avec tous les recueils qui lui ouvrent leurs colonnes. Il a noyé *les Mondes*, une Société bâtie sur pilotis, qui heureusement surnageront avec leur abbé Moigno toujours jeune.

— Sur la *Viscose* ou substance gommeuse de la fermentation visqueuse : équation de cette fermentation. Note de M. A. Béchamp. — L'auteur de ce travail ignore peut être le Mémoire que M. A. Commaille, un élève très estimé de Milon, a publié sur ce sujet dans le *Moniteur scientifique*, juillet 1876 — et qui ne renferme pas moins de 18 grandes pages de notre journal, avec le détail de 98 expériences sur les modifications que diverses substances amènent dans la marche de la fermentation visqueuse. Nous croyons que c'est un Mémoire à lire, et nous le signalons à M. Béchamp. — Un mot maintenant sur ce que ce chimiste dit de *l'équation de la fermentation visqueuse*. Selon M. Pasteur 100 parties de sucre de canne produisent 51,09 de mannite, 45,48 de gomme et 6,18 d'acide carbonique. Ces rapports ne seraient vrais que pour le ferment que l'auteur considère comme le ferment visqueux et qui agirait dans une solution sucrée albumineuse ; ils seraient autres si un autre ferment intervenait en même temps. Quoi qu'il en soit, l'équation de M. Pasteur n'exprime pas la réalité du phénomène. J'ai toujours trouvé de l'alcool parmi les produits de la fermentation visqueuse, ramenée à ces termes où un ferment unique agit, des pro-

portions variables d'acide acétique et quelquefois de l'acide lactique. En voici un exemple; pour 50 grammes de sucre, on a obtenu :

Alcool absolu à 15° C	2^{cc}.1
Acide acétique	0^{gr}.48
Matière visqueuse	20^{gr}.00
Mannite	2^{gr}.50
Lactate de chaux cristallisé	3^{gr}.50
Acide carbonique	non dosé
Matières extractives et excès de glucose.	

Je me suis assuré, par des expériences comparatives, que 'e sucre de canne, seul, peut subir la fermentation visqueuse; dans les mêmes circonstances, le sucre interverti, le glucose de fécule, le sucre lévogyre, ne produisent pas de matière visqueuse, mais peuvent donner de la mannite. »

— Dosage de l'urée à l'aide de l'hypobromite de soude titré. Note de M. QUINQUAUD, médecin des hôpitaux :

« Lorsque l'hypobromite de soude réagit sur l'urée, celle-ci se décompose en azote et en acide carbonique d'après la relation

$$CO^2 (AzH^2)^2 + 3NaBrO = 3NaBr + CO^2 + Az^2 + 2H^2O.$$

Dans cette hypothèse, 3 équivalents d'hypobromite sont nécessaires à la décomposition complète de 1 équivalent d'urée. Il suffit donc de doser l'hypomobrite employé pour en déduire la quantité d'urée décomposée. »

Nous renvoyons pour ce Mémoire important à notre dernier numéro de juillet, page 641, où ils trouveront le travail complet de l'auteur, qui ne forme pas moins de 36 pages. — C'est comme on le voit, une œuvre sérieuse.

— Recherches sur la chaleur animale. Note de M. A. D'ARSONVAL.

— De l'action du *maté* sur le sang. Note de MM. D'ARSONVAL et COUTY, présentée par M. Vulpian.

— Sur le siège de l'épilepsie corticale et des hallucinations. Note de M. J. PASTERNATZKY, présentée par M. Vulpian.

« 1° L'attaque d'épilepsie provoquée chez le chien par l'essence d'absinthe est sous la dépendance de certaines parties de l'écorce grise des hémisphères du cerveau et, par conséquent, elle est bien réellement de l'épilepsie corticale ;

2° Les actions évidemment hallucinatoires de l'animal, provoquées par l'injection intraveineuse d'essence d'absinthe, ne peuvent dépendre de la partie de l'écorce grise des hémisphères qui a été coupée et que l'on considère (notamment M. Tamburini) comme le siège des hallucinations. »

— Sur les altérations des nerfs cutanés dans la pellagre. Note de M. J. DEJERINE, présentée par M. Vulpian.

— De la circulation veineuse par influence. Note de M. OZANAM.

— Sur la structure des oothèques de Mantes et sur l'éclosion et la première mue des larves. Note de M. CH. BRONGNIART.

— Recherches chimiques sur le produit de sécrétion de la poche du noir des céphalopodes. Note de M. P. GIROD.

— Sur le synchronisme de la faune carbonifère marine de l'Ardoisière (Allier), et de la flore anthracifère du Roannais et du Beaujolais, par M. A. JULIEN.

— Plusieurs autres Notes sont présentées, mais le *Compte rendu* n'en donne que les titres.

Séance du 18 juillet. — M. BOUSSINGAULT donne communication de la Note suivante sur les détonations constatées pendant les tremblements de terre. — « Dans le *Compte-rendu* de la séance du 11 juillet, on lit un télégramme du vice-consul de France à

Gabès, daté du 13 juin et relatif à des secousses de tremblement de terre qui se sont produites dans cette ville.

« Tremblement continu avec régularité; secousses se succèdent d'heure en heure, avec des variations de cinq minutes en plus ou en moins; toutes sont accompagnées d'un grondement sourd, quelquefois menaçant, précédées d'une forte détonation. »

En 1827, j'étais à la Vega de Supia; le 17 juin, à six heures du soir, il y eut un tremblement de terre qui se fit sentir pendant six minutes. Le docteur Roulin, résidant à Bogota, trouva aussi six minutes. C'est l'agitation du sol la plus prolongée que j'ai constatée.

Après le tremblement de terre, on entendit au sud-est des bruits instantanés, sans roulements; le ciel était d'une grande pureté. Chronomètre en main, je reconnus que l'intervalle entre chaque commotion était à très-peu près de trente secondes. J'ai compté dix détonations dont l'intensité approchait de celle d'un coup de canon de 24.

Le 9 décembre de la même année 1827, à la Vega de Supia, à huit heures trente minutes du soir, on entendit au sud une détonation. Il n'y avait pas eu de tremblement de terre; l'aiguille de la boussole de déclinaison de Gambey était immobile. »

— Observations de la comète *b* 1881 (grande comète), faites à l'Observatoire de Paris par MM. Tisserand et G. Bigourdan.

— Théorie de la flexion plane des solides, etc., par M. Yvon Villarceau.

— Sur la réduction des formes quadratiques, par M. C. Jordan.

— Recherches sur l'éther glycolique et sur les oxydes d'éthylène, par M. Berthelot.

— Sur la trajectoire des cyclones et sur les avertissements transmis par les câbles télégraphiques. Remarques de M. Faye à propos d'une Note de M. le commandant Bridet. — « Une des plus brillantes conquêtes de la science moderne, c'est assurément la découverte des lois des tempêtes. Tout le monde sait aujourd'hui que les tempêtes décrivent à la surface du globe des orbites régulières de forme à peu près parabolique, ayant leurs sommets du 25^e au 30^e degré de latitude et leur concavité dirigée à l'est. Leur mouvement de translation, d'abord assez lent, puis de plus en plus accéléré, s'y effectue de gauche à droite, sur notre hémisphère, pour un observateur situé à l'intérieur de cette vaste courbe; de droite à gauche sur l'hémisphère opposé. C'est par la seconde branche, la plus éloignée de l'équateur, que les tempêtes d'Amérique arrivent en Europe; c'est par la première, la plus voisine de l'équateur, que les tempêtes australes de la mer des Indes frappent successivement les îles Rodrigues, Maurice, de la Réunion et de Madagascar.

Le premier qui ait conçu l'idée simple et lumineuse de tirer, de cette loi toute géométrique des tempêtes, un moyen d'avertissement est l'auteur de la lettre dont je vais donner lecture, M. le commandant Bridet, ancien chef de port à la Réunion. Il a montré, dans la deuxième édition de son ouvrage bien connu *Sur les ouragans de l'hémisphère austral*, que, si l'on établissait un câble électrique entre l'île Maurice et notre colonie, on serait en état, à Maurice, d'avertir la Réunion, dix-huit ou vingt-quatre heures d'avance, de l'arrivée et de la direction des tempêtes.

Ce câble n'existait pas; l'auteur parlait pour l'avenir. Mais l'idée du commandant Bridet n'a pas été perdue pour cela : la même conception s'est présentée à l'esprit de l'éditeur du *New-York Herald*, qui a trouvé dans le câble transatlantique le moyen de la réaliser immédiatement avec la décision que les Américains mettent en toutes choses et avec la largeur de vues et l'ampleur des moyens d'exécution si familières à M. Bennett. Depuis longtemps, les ouragans qui traversent l'Atlantique sont signalés à l'Europe plusieurs jours à l'avance, chose que le public admirerait profondément si on lui faisait bien comprendre qu'il ne s'agit pas d'avertissements météorologiques ordinaires, mais d'une des plus nobles et des plus étonnantes conquêtes de la science sur la nature. A peine est-il nécessaire d'ajouter que l'énorme distance des deux continents introduit, dans ces aver-

tissements, une cause d'incertitude qu'on parviendra sans doute à restreindre (1), sans pouvoir l'effacer entièrement.

Cette cause d'incertitude n'existe pas dans le projet dont M. Bridet s'est enfin décidé à poursuivre lui-même la réalisation. La distance des deux îles est assez faible pour qu'on puisse compter avec certitude sur les avertissements détaillés que l'Observatoire de l'île Maurice transmettra d'heure en heure à la Réunion. Je suis heureux de présenter à l'Académie la lettre que M. Bridet vient d'adresser à ce sujet à M. le Ministre de la marine et des colonies, persuadé qu'elle accueillera avec intérêt l'espoir d'une belle et fructueuse application de la science. Voici cette lettre, dont je me suis permis seulement, pour la ramener aux dimensions imposées par le règlement, de retrancher la discussion des voies et moyens. Je sais, d'ailleurs, que le Ministre, qui a longtemps parcouru et étudié ces mers australes en navigateur et en hydrographe, a accordé le plus vif intérêt au projet de M. Bridet; il a bien voulu m'autoriser à en donner communication à l'Académie. »

Sur la nécessité d'un câble sous-marin entre la Réunion et Maurice.
Note de M. Bridet.

« La science cyclonomique, en découvrant les lois qui régissent les ouragans de l'hémisphère austral, a démontré d'une manière incontestable que ces ouragans étaient des tourbillons animés d'un double mouvement : l'un de rotation, très-violent et très-rapide, qui produit les désastres dont ces météores sont accompagnés; l'autre de translation, beaucoup plus lent, qui emporte l'ensemble du phénomène dans une certaine direction, d'un lieu vers un autre.

Mais il est reconnu, en même temps, que le mouvement de translation se produit toujours dans le même sens, et que, dans l'hémishère austral, la translation a lieu du nord-est au sud-ouest ou de l'est-nord-est à l'ouest-sud-ouest; il en résulte que, de deux pays, celui qui est situé à l'est de l'autre est toujours frappé avant ce dernier, et c'est ce qui arrive pour les deux îles Maurice et de la Réunion, la première étant à plus de 100 milles dans l'est-nord-est de la seconde.

Le mouvement de translation étant assez lent, les premières rafales d'un ouragan voyageant dans la direction des deux îles se font toujours sentir à Maurice dix-huit heures et même vingt-quatre heures avant de frapper la Réunion; d'où cette conclusion toute naturelle que, si un câble sous-marin reliait les deux îles, Maurice deviendrait, par rapport à la Réunion, un observatoire on ne peut mieux placé pour prévenir notre colonie du danger qui la menace.

On n'a plus à démontrer cette vérité, affirmée tous les jours par les renseignements que l'Amérique fait parvenir à l'Europe. L'observatoire de Port-Louis rendrait à la Réunion les mêmes services, mais avec un degré de certitude de plus, ou plutôt avec une exactitude pour ainsi dire mathématique, à cause du peu de distance qui sépare ces deux îles.

Tant qu'un cyclone se dirige sur ces deux îles sans les avoir encore frappées, on voit le baromètre baisser, la mer grossir, les symptômes alarmants se manifester; on sait d'une manière précise que le cyclone se rapproche, mais, ce qu'on ignore, c'est si la course le dirigera au nord ou au sud, à l'est ou à l'ouest des pays qui doivent en ressentir les effets funestes.

Mais, quand un cyclone a frappé antérieurement une autre contrée, quand on a constaté les variations du vent, l'incertitude cesse, et l'on peut affirmer d'une manière positive que le centre du météore a passé à telle ou telle distance du premier lieu d'observation, et que sa course a été et se continuera quelque temps dans telle direction.

C'est ce qui est arrivé pour le cyclone qui a sur la Réunion le 21 janvier dernier. L'observatoire de Port-Louis savait le 20, à 6 heures du soir, que le centre du cyclone passait à 50 ou 60 milles dans le nord, et que, sa course étant du nord-est au sud-ouest à raison de 7 milles par heure, la Réunion se trouvait juste sur le passage de ce centre et qu'elle en serait atteinte le lendemain vers midi; tous les journaux enregistrèrent cette prévision, qui ne devait que trop malheureusement se réaliser.

Pendant que l'observatoire de Port-Louis était si bien renseigné sur le danger qui nous menaçait, nous en étions, à Saint-Denis, à nous demander si le cyclone passerait au nord ou au sud et à quelle distance; la direction du port de Saint-Denis faisait appareiller les navires et signalait que le cyclone passerait probablement au nord de l'île; les navires appareillés ne s'éloignaient pas de terre dans la crainte d'aller se jeter au milieu de l'ouragan, et, par le fait ils en subirent toutes les fureurs, puisque le centre du cyclone a passé sur Saint-Denis.

(1) En occupant météorologiquement et télégraphiquement les îles de l'Atlantique placées sur le parcours de ces tempêtes.

Cette incertitude sur la manœuvre à faire n'eût pas existé si à ce moment on avait pu dire aux navires : le centre du cyclone passera certainement sur l'île, mais ce sera demain seulement; prenez vos précautions et fuyez rapidement dans le nord pour vous éloigner; vous éviterez ainsi les conséquences fatales de l'ouragan qui nous menace.

Il en est ainsi à chaque cyclone dont la Réunion peut être la victime, et il est indubitable que le câble sous-marin rendrait de tels services à la navigation, que nos marins seraient aussi en sûreté sur nos rades foraines que dans le port le mieux abrité.

La métropole a donc un intérêt puissant dans l'établissement d'un câble sous-marin, qui deviendrait la sauvegarde de ses navires et le salut des équipages qui les montent; c'est une question d'humanité avant tout, et ce motif seul est de nature à engager le Gouvernement à étudier sérieusement cette question.

Une autre raison milite encore en faveur de cette création : de toutes les colonies anglaises, Maurice est la seule qui ne soit pas reliée à l'Angleterre par un fil électrique, mais il est certain que cet état de choses ne peut pas durer; plusieurs fois déjà on a tenté de faire des contrats avec des compagnies, sans que cela ait abouti; on s'en occupe activement, et avant peu Port-Louis aura son câble sous-marin. Si donc la Réunion était déjà reliée à Maurice, elle se trouverait par le fait en communication avec la métropole, et le Gouvernement pourrait en quelques heures transmettre ses ordres à cette colonie, si éloignée aujourd'hui pour ses communications de la France.

La métropole a ainsi un double intérêt dans l'établissement de ce câble sous-marin; quant à la colonie, elle en retirerait pour l'avenir, et chaque année, un bénéfice considérable.

Prévenus à l'avance et à coup sûr de la venue prochaine d'un ouragan et de la direction certaine des premières rafales, ses habitants pourraient prendre des précautions pour la préservation, autant que possible, de leurs récoltes, de leurs usines, magasins et propriétés privées; les établissements de marine sauvegarderaient leurs chaloupes, leurs ponts, leurs magasins; les bateaux de côte rentreraient dans les bassins de refuge; toutes les précautions seraient prises pour préserver les édifices publics, et enfin les malheureux consolideraient leurs pauvres cases, qui sont toute leur fortune. »

— Sur l'intégration d'une équation différentielle linéaire du deuxième ordre dont dépend l'évection. Note de M. H. Gylden. (Extrait d'une lettre adressée à M. Hermite.)

— Effets produits par le sulfure de carbone sur les vignes du Beaujolais. Lettre de M. Hennequy à M. Dumas. Bons effets pour la plupart, quelques accidents causés par une dose trop forte. Le sulfocarbonate de potasse réussit bien, mais il est inapplicable en certains points où l'eau manque. Le syndicat de Villié-Morgon comptait, l'année dernière, soixante-treize membres qui ont traité 53 hectares; cette année, il compte cent trente-neuf membres qui se sont fait inscrire pour traiter 121 hectares. Ces chiffres montrent que les vignerons ont confiance dans les traitements insecticides.

— A la demande de M^lle^ de Jouffroy, la communication présentée par M. de Lesseps, en son nom, dans la séance du 20 juin 1881, relativement à l'érection d'un monument à la mémoire de Claude de Jouffroy, est renvoyée à l'examen d'une Commission comprenant MM. de La Gournerie, Rolland, de Lesseps, Lalanne, Bresse. M^lle^ de Jouffroy aura son rapport, qui sera favorable. Après le rapport, elle aura sa pension, si déjà elle ne l'a pas obtenue, et cette pension sera bien placée. Quant au monument, tout mérité qu'il sera, nous n'en voyons pas la nécessité. Il y a tendance, aujourd'hui, à ne réserver cet honneur qu'aux vivants.

— Éphémérides de la planète 103, *Héra*, pour l'opposition de 1881. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Mouchez.

— Sur les queues des comètes. Note de M. Flammarion. — C'est une réponse à la critique de M. Faye. Voici un passage de cette réponse assez heureusement trouvé :

« M. Faye ajoute qu'il n'y a pas d'astronome qui croie que la queue d'une comète forme une traînée rigide liée au noyau; que, du reste, « le calcul s'applique parfaitement à ces phénomènes singuliers, mais non mystérieux.

Tout en regrettant d'émettre un doute sur ces assertions de mon illustre et vénéré maître, je me permettrai de rappeler à l'Académie les expressions mêmes de sir John Herschel à cet égard :

« Il y a, sans aucun doute, dans le phénomène des queues, quelque secret, quelque mystère profond de la nature. Peut-être n'est-ce pas une illusion d'espérer que, l'obser-

vation future appelant à son aide le raisonnement fondé sur les progrès de la physique (surtout dans les branches qui se rapportent aux éléments de l'éther et des impondérables), nous pourrons pénétrer ce mystère et décider s'il y a réellement une matière, dans la propre acception du mot, projetée par la tête avec cette vitesse extravagante, sinon poussée, au moins dirigée dans sa course par une action en rapport avec le Soleil en tant que centre à éviter. Sous aucun aspect, cette question de la matérialité des queues n'est aussi embarrassante que lorsque nous considérons l'espace énorme qu'elles balayent autour du Soleil, vers le périhélie, sous la forme d'une ligne droite et rigide, en dépit des lois de la gravitation, s'étendant (comme on l'a vu dans les comètes de 1680 et 1843) depuis la surface du Soleil jusqu'à l'orbite de la Terre, tournant sans cesse, sans se briser, tout en parcourant, dans le dernier cas, un angle de 180 degrés en deux heures et quelques minutes! Si l'on pouvait concevoir quelque chose comme une *ombre négative*, une impression momentanée faite sur l'éther qui se trouve derrière la comète, on aurait, jusqu'à un certain point, l'idée à laquelle ce phénomène nous conduit irrésistiblement. »

Ainsi s'exprime un astronome dont il serait difficile de suspecter la compétence. Ainsi se pose l'objection capitale que M. Faye détourne par une hypothèse, mais qu'il ne résout pas, ce qui serait pourtant du plus haut intérêt.

Pour moi, je me suis contenté de poser la question, sans prétendre la résoudre. J'ai seulement dit sous forme interrogative :

« La parfaite transparence de ces traînées de lumière ne nous conduit-elle pas à penser qu'elles ne sont pas matérielles? Est-ce une illumination électrique de l'éther? Est-ce un mouvement excité par la comète elle-même à l'opposé du Soleil? Nous ne connaissons pas encore toutes les forces de la nature. »

Les données de l'analyse spectrale semblent en faveur de la matérialité des queues. Cependant, dans le même numéro des *Comptes-rendus*, où nous lisons le savant travail de M. Faye, les observations spectrales faites à l'Observatoire de Paris montrent, d'après M. Wolf, que les bandes se manifestent autour du noyau, à peu près à la même distance de tous les côtés, mais « disparaissent dans la queue proprement dite; seul le spectre, très-pâle, semble continu; la nébulosité qui entoure le noyau contient donc seule des gaz incandescents. »

Quant à la polarisation de la queue, présentée également en faveur de la matérialité, M. Wolf déclare qu'il n'a pu la constater et qu'il est très-difficile de la distinguer de celle de l'atmosphère.

Le même numéro des *Comptes-rendus* publie la description de la photographie du spectre du noyau de la comète, due à M. Huggins, spectre indiquant la présence du « carbone, de l'hydrogène et de l'azote. » A cette communication est joint un important commentaire de M. Berthelot, qui se résume ainsi (je cite les propres expressions de notre éminent chimiste) :

« Ces résultats me paraissent rendre vraisemblable l'origine électrique de la lumière propre des comètes... L'état de combinaison du carbone, de l'hydrogène et de l'azote et la présence de l'acide cyanhydrique fournissent un argument considérable en faveur de cette hypothèse. L'acétylène se produit toutes les fois que ses éléments, carbone et hydrogène, se trouvent en présence sous l'influence de l'arc électrique. Si l'on ajoute de l'azote, il se forme aussitôt de l'acide cyanhydrique, dont la formation électrique constitue peut-être le caractère chimique de l'azote le plus net et le plus prompt à manifester... Il n'est guère possible, d'ailleurs, de concevoir une combustion continue dans les matières cométaires, tandis qu'une illumination électrique est plus facile à comprendrs. » (Voir plus haut, page 722, les observations de M. Berthelot.)

N'est-ce pas là un acheminement vers la véritable solution du problème? L'illumination électrique, très-intense dans le noyau, plus faible dans son entourage immédiat, ne se prolongerait-elle pas dans l'espace, chassée par l'électrisation contraire du Soleil? Le phénomène inexpliqué de ces longues queues, impondérables et transparentes, serait, dans ce cas, une simple excitation lumineuse de l'éther. »

— Sur la vision des étoiles à travers les comètes. Extrait d'une lettre de M. Ch. André.

— Sur une fonction analogue aux fonctions modulaires; par M. H. Poincaré.

— Distribution de l'énergie dans le spectre normal. Note de M. Lengley, extraite par M. Faye.

— Sur une méthode permettant d'amplifier les déplacements du plan de polarisation de la lumière. Note de M. Henri Becquerel.

— Sur les vitesses de propagation de l'inflammation dans les mélanges gazeux explosifs. Note de MM. Mallard et Le Chatelier, présentée par M. Daubrée.

— Sur le dédoublement et l'élargissement des bandes de l'arc-en-ciel. Note de M. Ch. Ritter.

— Sur la température extraordinaire de juillet 1881. Note de M. E. Renou. — « La température s'est élevée ces jours passés, au parc de Saint-Maur, à un degré inaccoutumé; elle a atteint 35°.6 le 5 juillet et 37°.8 le 15. La température, au moment de ces grands maxima, varie de 1 à 2 degrés en quelques instants, ce qui rend difficiles les comparaisons avec le thermomètre-fronde. J'ai trouvé des chiffres peu différents en moyenne et j'ai vu plusieurs fois, le 15 juillet, vers 3 heures du soir, le thermomètre-fronde à 37°.3. On peut donc affirmer que la température de l'air s'est élevée à 37°.8, à quelques dixièmes de degré près. Pendant ce temps, quelques cumulus peu épais, venant du sud-sud-ouest, passaient près du Soleil, et c'est toujours dans ces circonstances que se produisent les maxima de la température. Le thermomètre à boule noircie, placé au centre d'un globe de verre plein d'air de $0^{m}.10$ de diamètre, marquait à midi 15 degrés au-dessus de la température de l'air : c'est une différence que nous trouvons fréquemment en toute saison, même en janvier.

La température la plus élevée constatée à Paris avec quelque certitude est celle de 29°.4 Réaumur ou 36°.75 centigrades, trouvée à l'Observatoire, dans la position actuelle, le 31 juillet 1803. En 1808, on a eu 36°.2 centigrades, tandis que Cotte, à Montmorency, notait 37 degrés, maximum le plus élevé qu'il y ait jamais trouvé depuis 1768.

Enfin un chiffre très-élevé, 37°.2, figure encore dans les Tableaux des observations de Paris à la date du 18 août 1842; mais les chiffres étaient donnés à cette époque, de 1841 à 1853, sans correction, et le maximum de 1842 équivaut à 36°.6.

Il ne paraît donc pas que le thermomètre de l'Observatoire ait jamais atteint le maximum trouvé ces jours derniers au parc de Saint-Maur; mais il arrive quelquefois que les températures constatées à Paris sont inférieures à celles de la campagne. »

— Sur l'acide hydrosulfureux. — Réponse de M. Schutzenberger à une communication de M. Bernthsen. — Les résultats de M. Bernthsen, dont je ne conteste nullement l'exactitude, ne prouvent rien contre ma formule.

Je compte, du reste, reprendre toute cette question, afin d'établir l'accord entre deux ordres de faits bien établis aujourd'hui et qui semblent se contredire.

— Action du soufre sur diverses solutions métalliques. Note de MM. E. Filhol et Senderens. — « Il résulte des recherches auxquelles nous nous sommes livrés depuis quelques mois que le soufre agissant à chaud sur les solutions de divers sels métalliques en détermine la décomposition, et donne lieu à des réactions plus ou moins complexes, suivant la nature des sels, réactions que la thermochimie permet de prévoir.

Nous ne signalerons aujourd'hui que les faits ayant trait à l'action du soufre sur quelques sels d'argent, de plomb et de cuivre.

Si, après avoir mêlé du soufre très-divisé avec une solution de sulfate d'argent, on fait bouillir le mélange, on ne tarde pas à voir du sulfure d'argent se déposer, et il est facile de constater que de l'acide sulfurique a été mis en liberté. L'équation suivante permet de se rendre compte de la réaction :

$$3(AgSO^4) + S^4 + 4HO = 3AgS + 4SO^4H$$

Nous avons dit que la thermochimie permettait de prévoir ce résultat. Les données sui-

vantes, que nous empruntons au *Traité de mécanique chimique* de M. Berthelot, en fournissent la preuve. »

— Séparation et dosage de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome. Note de M. Ad. Carnot, présentée par M. Daubrée. — Nous publierons cette Note *in extenso*, en dehors de l'Académie.

— Industrie de la magnésie. Note de M. Ch. Schloesing. — Nous publierons cette Note *in extenso*, en dehors de l'Académie.

— Sur les dégâts causés en Grèce par l'anthracnose et le *Peronospora viticola*. Lettre de M. Gennadius à M. Dumas. — La chaux ne produit d'effet contre ces deux maladies qu'autant quelle est employée tout de suite après le développement de l'humidité et de la chaleur. Je suis très-convaincu de ce fait.

— Sur l'origine des troncs d'arbres fossiles perpendiculaires aux strates du terrain houiller. Note de M. H. Fayol, présentée par M. Daubrée.

— Sur quelques points relatifs à l'immunité charbonneuse. Note de M. H. Toussaint, présentée par M. Bouley.

— Sur une nouvelle maladie des oies domestiques observée dans la commune de Viviers-les-Montagnes (Tarn). Note de M. A. Cavaven-Cachin.

— Expériences tentées sur les malades atteints de fièvre jaune avec l'acide phénique, le phénate d'ammoniaque, etc. Note de M. Lacaille.

« Rio Janeiro, 15 juin.

La fièvre jaune n'a pas sévi cette année avec la même intensité que les années précédentes, grâce à des orages fréquents et à une grande quantité de pluie. Tous les marais qui entourent la baie de Rio de Janeiro sont inondés et les eaux sont croupissantes; il y aura lieu de craindre une recrudescence pour l'année prochaine si les pluies viennent à manquer en septembre et en octobre. La *médecine des ferments* vient de me donner de grandes satisfactions. Pendant les mois d'avril et de mai, j'ai donné mes soins à une douzaine de malades avec un plein succès, en suivant à la lettre la méthode du docteur Déclat.

Parmi les douze cas, il y en a un des plus remarquables; il était arrivé à la période de *vomito greto*. Ce premier cas était celui de M^lle^ Coza (Reine-Germaine), âgée de vingt-trois ans, née de parents français, habitant l'intérieur du Brésil et de passage à Rio.

Appelé au cinquième jour de la maladie, je trouvais le cortège effrayant de cette terrible intoxication : hémorrhagie, anurie, vomissements noirs; la malade était en un mot au voisinage de la mort.

J'eus recours à une médication énergique. Injections hypodermiques à 100 gouttes n° 21, sirop d'acide phénique, sirop de phénate d'ammoniaque, injections rectales au sulfophénique à des intervalles réguliers, de deux heures en deux heures. Dès le troisième jour de cette médication, on pouvait considérer la malade comme sauvée.

Depuis trente ans que je suis aux prises avec la fièvre jaune, c'est le premier malade que j'ai la certitude d'avoir arraché à la mort (à cette période).

Le second cas était à la période cosmique du parasite; j'ai eu recours à dix injections hypodermiques et à des lavements avec le sulfophénique et le glycophénique. Guérison complète le septième jour. Cette malade se nommait Marie Rose, artiste dramatique, âgée d'environ trente ans.

Les autres cas ont été si vite hors d'affaire que je me demande, malgré ma longue pratique, s'ils ont eu réellement la fièvre jaune. Appelé à la période d'incubation, le triomphe était aisé. »

— Sur le terrain crétacé du Sahara septentrional. Note de M. G. Rolland, présentée par M. Daubrée.

— Séance levée à cinq heures.

SUR LES PTOMAÏNES

I. — Note sur les réactions des Ptomaïnes et sur quelques-unes des conditions de leur formation.

Par MM. P. Brouardel et E. Boutmy.

(Séance de l'Académie de médecine du 14 juin).

Dans la séance du 10 mai, nous avons eu l'honneur de communiquer à l'Académie une Note sur une des réactions propres à caractériser la présence des ptomaïnes dans les produits extraits des cadavres. Nous avons dit : le cyanoferride de potassium, mis en présence des bases organiques végétales pures, prises au laboratoire ou extraites du cadavre après un empoisonnement avéré, ne subit aucune modification. Il est, au contraire, instantanément ramené à l'état de cyanoferrure par l'action des ptomaïnes et devient alors capable de former du bleu de Prusse avec les sels de fer.

Dans la séance suivante, notre savant collègue, M. Gautier, a lu une Note, dans laquelle il confirme la réalité de ces résultats pour la très-grande majorité des bases naturelles.

« Cette réaction, dit M. Gautier, restera comme un précieux moyen de distinguer, dans les cas douteux, un alcaloïde artificiel ou cadavérique d'un alcaloïde naturel doué de propriétés chimiques et physiologiques analogues. »

Nous tenons d'abord à remercier M. Gautier d'avoir bien voulu vérifier les résultats que nous avions annoncés, et nous nous félicitons de la concordance de nos recherches. Nous nous étions placés, en effet, dans la Note précédente, sur le terrain exclusivement médico-légal, et sur ce terrain tant qu'un fait avancé par un expérimentateur n'a pas été vérifié par un autre, la confiance qui doit lui être accordée dans les expertises reste nécessairement restreinte et sujette à discussion. Forts de l'appui de M. Gautier nous pourrons être nous-mêmes plus rassurés.

M. Gautier ne fait de réserve à nos conclusions que sur deux points. Il signale d'abord un premier groupe d'alcalis végétaux pour lesquels la réaction indiquée lui a paru pouvoir devenir douteuse. Ce sont l'hyoscyamine, l'émétine, l'igasurine, la vératrine, la colchicine, la nicotine, l'apomorphine. « Mais, » dit M. Gautier, « il est bon toutefois de remarquer, que la plupart des alcaloïdes naturels réduisent très-lentement le ferricyanure et donnent du bleu de Prusse. Mais cette réaction lente, qui demande plusieurs heures ou plusieurs jours, ne saurait se confondre avec celle des ptomaïnes qui est immédiate. »

Nous sommes absolument d'accord avec M. Gautier et nous avons nous-mêmes indiqué qu'un des caractères de l'action des ptomaïnes était de *ramener instantanément* à l'état de cyanoferrurre le cyanoferride de potassium.

Le second point est celui-ci : « Un grand nombre d'alcaloïdes artificiels très-vénéneux se comportent sous l'action successive du ferricyanure de potassium et des persels de fer à la façon des ptomaïnes. » M. Gautier cite un certain nombre de bases phényliques, la naphtylamine, des bases pyrridiques et hydropyrridiques, allyliques, acétoniques et aldéhydiques.

Ici encore les résultats que nous avons obtenus sont absolument concordants avec ceux de M. Gautier. Nous n'en avons pas parlé dans la Note du 10 mai, d'abord parce que, bien que très-vénéneux, ces alcaloïdes ne sont pas encore entrés dans les moyens toxiques mis en usage dans un but criminel, puis pour une seconde raison, c'est que nous touchions en ce point à la théorie de la formation des alcaloïdes cadavériques et nous ne comptions exposer cette théorie, que lorsque nos recherches auraient été plus complètes.

Avant de communiquer nos premiers résultats à l'Académie, nous désirons placer sous ses yeux quelques exèmples d'une autre réaction propre à ces alcaloïdes.

Le cyanoferride de potassium n'est pas le seul corps que réduisent les ptomaïnes; ces alcalis opèrent aussi la réduction du bromure d'argent.

Nous avons fait à ce sujet l'expérience suivante, qui pourra peut-être un jour fournir une pièce à conviction de plus aux tribunaux.

Sur un papier préparé au brômure d'argent comme on l'emploie en photographie, on trace, avec une plume d'oie trempée dans la solution saline de la base extraite du cadavre, le mot ptomaïne et le nom de l'alcaloïde végétal auquel cette base ressemble le plus (on sait, en effet, que les ptomaïnes présentent certains caractères chimiques communs avec les alcaloïdes végétaux). Au bout d'une demi heure d'attente, le papier brômuré, resté à l'abri de la lumière, est lavé à l'hyposulfite de soude, puis à l'eau. Dans le cas où le cadavre ne renferme qu'une ptomaïne, ce mot reste tracé en noir sur le papier, par suite de la réduction du brômure d'argent à l'état d'argent métallique, tandis que, dans le cas où l'on se trouve en présence d'un alcali végétal, le papier ne porte aucune trace ou une trace si faible qu'il est impossible de lire le nom qui la constitue.

La confusion entre la ptomaïne et la base similaire n'est donc pas possible, mais il peut arriver, et ce cas se présente souvent dans les analyses médico-légales, que l'on soit en face d'un mélange de ptomaïne avec un alcali végétal. Comme dans cette hypothèse le nom des deux corps reste marqué à cause de la présence de la ptomaïne, il convient alors de modifier la méthode que nous avons indiquée et d'opérer comme suit :

A l'aide d'une solution d'iodomercurate de potasse on dose la quantité de base existant dans la solution à caractériser, sans distinction entre la ptomaïne et l'alcaloïde végétal qui l'accompagne. Puis, en se servant d'une solution pure de ce dernier alcali, solution qu'on a préparée au même titre alcaloïdique que la précédente, on trace le nom de cet alcaloïde sur le papier bromuré à côté du même nom écrit avec le mélange d'alcaloïde et de ptomaïne. Après fixation, on reconnaît que la base pure prise comme terme de comparaison n'a pas laissé de trace sur le papier bromuré, tandis que le mélange de la même base et de la ptomaïne laisse au contraire une trace, dont la netteté va croissant avec la quantité de ptomaïne.

Nous sommes loin d'avoir encore réussi à déterminer dans quelles conditions se forment les ptomaïnes, nous ne connaissons même pas toutes leurs variétés, nous sommes conduits cependant à communiquer à l'Académie les résultats de nos premières recherches, qui permettront de comprendre pourquoi les ptomaïnes réduisent le cyanoferride de potassium, comme le font les bases phényliques, méthyliques, etc.

Nous avons d'abord cherché à nous rendre compte des phénomènes chimiques qui se développent pendant les différents temps de la putréfaction. Dans ce but, nous avons entrepris depuis plusieurs mois, avec l'aide de M. Descoust, notre chef des travaux médico-légaux à la Faculté, une série d'expériences.

Voici les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés. Dans une caisse parfaitement close, dont le poids est connu, nous mettons un cadavre humain. Les parois de la caisse sont en verre transparent et permettent d'observer ce qui se passe à l'intérieur. Nous plaçons le tout sur une balance. A mesure que le cadavre se putréfie, on recueille séparément les bases, les acides gras, les gaz simples et composés qui se forment, on les analyse et on en dose la proportion. La perte de poids subie par le cadavre est accusée chaque jour par la balance. Elle doit correspondre au poids des produits recueillis.

En suivant cette méthode, qui nous semble rigoureuse, car elle a avec elle son moyen de contrôle fourni par les indications de la balance, nous espérons résoudre, non pas tous les problèmes de la putréfaction, ils sont infinis, du moins rassembler des documents précis sur ce sujet.

L'Académie nous excusera de fournir actuellement des résultats encore imparfaits; nous nous trouvons, en effet, en présence d'expériences très-lentes et que nous devons varier, arrêter les unes au bout de quelques jours, d'autres après quelques mois; nous devrons aussi placer les cadavres dans des conditions variables de tempéra-

ture, d'humidité, d'accès ou de suppression d'air, étudier la putréfaction chez l'adulte, chez le nouveau-né et surtout le mort-né, qui n'a pas respiré ni ingéré d'aliments.

Nous ne voulons aujourd'hui indiquer que ce qui est relatif dans ces expériences au mode de formation des ptomaïnes. Elles semblent naître de préférence, lorsque la putréfaction s'opère à l'abri du contact de l'air et résulter de l'union de certains hydrogènes carbonés avec l'azote provenant des tissus ou des liquides animaux, quand l'oxygène de ces matières et leur carbone disparaissent à l'état d'acide carbonique.

Les faits suivants semblent venir à l'appui de cette manière de voir : depuis longtemps nous avions remarqué que, lorsque les cadavres apportés à la Morgue entraient en putréfaction gazeuse, les gaz qui gonflaient le tissu cellulaire variaient dans leur composition, à diverses périodes de cette putréfaction. Une expérience grossière en fournissait la preuve. Par une piqûre de la peau on livre issue aux gaz ; lorsque la putréfaction est peu avancée, ces gaz ne sont pas inflammables ; lorsque la putréfaction l'est davantage, que le scrotum, la verge, sont distendus à pleine peau, les gaz s'enflamment, sortent en sifflant et en projetant une flamme bleuâtre, par un jet comparable en intensité à celui du chalumeau. Lorsque la putréfaction est encore plus avancée, que l'épiderme s'enlève en larges lambeaux, que le corps tout entier est comme enveloppé par une couche de gaz, qui ne permet plus aux membres de se rapprocher du tronc, et aux traits du visage d'être reconnaissables, les gaz, qui s'échappent par les piqûres, ne sont plus inflammables.

Nous avons alors recueilli et analysé ces gaz, voici les résultats d'une analyse qui peut servir de type.

Le 12 septembre dernier, nous avons constaté que les gaz retirés du scrotum et de l'abdomen d'un noyé qui commençait à entrer en putréfaction étaient inflammables à l'air ; ils brûlaient avec une flamme pâle et nous ont présenté, à quelques jours d'intervalle, la composition suivante sur 100 parties :

	SCROTUM Gaz au commencement de la putréfaction. —	ABDOMEN Gaz à une époque plus avancée de la putréfaction. —
Hydrogène pur............	12.173	11.531
— sulfuré..........	1.239	1.398
= carboné..........	13.355	5.986
Oxygène..................	7.851	traces.
Acide carbonique..........	33.471	64.685
Azote....................	31.911	16.400
	100.000	100.000
Partie inflammable.........	34.718	18.715
Partie non inflammable.....	65.282	81.285
	100.000	100.000

En présence :

1° De la disparition de l'oxygène à mesure que la putréfaction avance ; 2° de la diminution de 50 pour 100 dans les proportions d'azote et d'hydrogène carboné ; 3° de la formation des ptomaïnes, qui a lieu au fur et à mesure que les éléments ci-dessus nommés deviennent latents, nous avons pensé, ainsi que nous l'avons dit déjà, que l'hydrogène carboné concourait probablement, soit à l'état de méthyle, de phényle, de toluyle, etc., à la formation de corps parmi lesquels se trouvaient les ptomaïnes, et, en ce moment, nous cherchons à vérifier l'exactitude de cette hypothèse.

Or, quand, dans une des dernières séances, nous avons fait connaître l'action réductrice instantanée qu'exercent les ptomaïnes sur le cyanoferride de potassium, action que, sauf la morphine et l'atropine, aucun des alcaloïdes végétaux ne partage, nous pensions que si les hydrogènes carbonés (méthyle, phényle, etc.) entraient dans la composition des ptomaïnes, les alcalis végétaux dans lesquels on introduirait ces radicaux hydrocarbonés pourraient bien à leur tour reduire le réactif comme le font les ptomaïnes.

Nous avons donc procédé à la méthylation et à la phénylation de plusieurs alcalis végétaux, et ils ont acquis les mêmes propriétés réductrices que les ptomaïnes vis-à-vis du cyanoferride de potassium, mais avec un peu plus de lenteur.

Voici la liste de ceux sur lesquels nous avons opéré jusqu'à présent.

Asarine.	Émétine.
Atropine.	Méconine.
Berbérine.	Narcéine.
Brucine.	Narcotine.
Cantharidine.	Papavérine.
Codéine.	Santonine.
Colchicine.	Salanine.
Delphinine.	Strychnine.
Digitaline.	Thébaïne.

Ils ont tous réduit, et abondamment, le réactif.

Enfin, pour contrôler ces résultats, nous nous sommes assurés que plusieurs alcaloïdes artificiels contenant soit du méthyle, soit du phényle, soit ces deux radicaux réunis, étaient également doués du pouvoir réducteur sur le cyanoferride de potassium.

Ces alcalis (les seuls que nous possédions à ce moment dans notre laboratoire) sont :

L'aniline.	La méthylaniline.
La diphénylamine.	La méthyléthylaniline.
La triméthylamine.	La méthyldiphénylamine.
La diméthylaniline.	La méthyltoluidine.

auxquels il faut joindre ceux indiqués par M. Gautier.

Ces faits intéressants sembleraient donc indiquer que les ptomaïnes qui agissent sur le cyanoferride, comme le font les bases méthylées ou phénylées mentionnées ci-dessus, contiennent comme ces dernières du méthyle, du phényle, etc., dans leur constitution.

Nous ne savons pas si l'avenir nous réserve de voir cette hypothèse se confirmer par des expériences ultérieures; mais nous avons cru pouvoir nous permettre de la faire connaître à l'Académie en raison du rapprochement curieux qui s'est révélé entre les ptomaïnes et les bases que nous avons méthylées ou phénylées.

En terminant, ces Notes nous rappellerons que, dans son important travail sur la transformation de la morphine en codéine, M. Grimaux considère ce dernier corps comme l'éther méthylique de la morphine. Comme la codéine ne réduit pas le réactif des ptomaïnes, il est probable que nos bases méthylées ont un édifice moléculaire différent de celui de de la codéïne obtenue par M. Grimaux.

Dans notre communication antérieure sur les ptomaïnes, nous n'avons parlé que de leur formation après la mort. Des observations d'un ordre un peu différent doivent faire penser que ces alcaloïdes peuvent se développer pendant la vie, sous l'influence de certains processus morbides.

Ainsi, le 31 juillet, une femme meurt, trente-six heures après être accouchée, vers le cinquième ou le sixième mois de sa grossesse, dans des conditions suspectes. Le parquet soupçonne qu'il y a eu tentative d'avortement. L'autopsie est faite le 2 août. On trouve de petites fausses membranes molles autour de l'utérus, une métropéritonite au début. L'analyse chimique démontre que cette femme a succombé à une intoxication par la vératrine. Mais on trouve également une quantité considérable d'un alcaloïde ayant les caractères des ptomaïnes. L'analyse chimique avait été faite aussi rapidement que possible, dans un temps assez rapproché de la mort, pour qu'il paraisse difficile de croire que cette ptomaïne ait pu se développer en aussi grande abondance en un si court espace de temps.

Déjà, comme nous l'avons rappelé dans une dernière séance, un auteur allemand avait cru déceler, par l'analyse, la présence d'un alcaloïde dans les produits extraits du pus fourni par une plaie, chez un individu atteint d'infection purulente, il l'avait appelée sepsine.

Il semble donc que dans certaines maladies, plus particulièrement dans les affections septiques, il peut se former, pendant la vie, des alcaloïdes analogues aux ptomaïnes. C'est une nouvelle voie de recherches dans laquelle nous devons nous engager, si nous voulons élucider complètement cette question.

Qu'il nous soit permis de rappeler que nous avons démontré, dans une Note communiquée, en 1870, à la Société médicale des hôpitaux, que, dans quelques maladies, la variole hémorrhagique, la variole confluente, l'érysipèle, les globules sanguins ont perdu en partie le pouvoir d'absorber une quantité normale d'oxygène. Leur pouvoir absorbant peut diminuer d'un tiers et parfois de près de moitié. N'y a-t-il pas là un lien qui semble rapprocher la formation des alcaloïdes dans les cadavres, quand la putréfaction s'opère avec un apport d'air insuffisant, de la formation de produits septiques dans le cours de maladies dans lesquelles le globule sanguin n'apporte plus aux tissus une quantité d'oxygène normale?

II. — **Sur les matières vénéneuses produites par l'homme et les animaux supérieurs**; par M. Armand Gautier.

Les substances alcaloïdiques d'origine cadavérique, auxquelles Selmi a donné le nom de *ptomaïnes* (1), sont caractérisées non-seulement par leurs fonctions basiques et leurs propriétés énergiquement réductrices, mais aussi par leur toxicité plus ou moins grande, et leurs autres effets physiologiques, savoir : la dilatation, puis le resserrement de la pupille, l'irrégularité des pulsations cardiaques, la stupeur, les convulsions tétaniques, la mort avec arrêt du cœur en systole.

---

(1) Les observations que nous faisions séparément, Selmi et moi, en 1872, sur la production d'alcaloïdes durant la putréfaction, ont été non seulement contemporaines, mais ont deux points de départ indépendants. A l'occasion d'une expertise médico-légale, Selmi découvrait à Bologne, à cette époque, que les cadavres exhumés peu de temps après la mort pouvaient contenir des alcaloïdes vénéneux fixes et volatils dus à leur décomposition spontanée. La même année, au cours de mes recherches sur les transformations des matières albuminoïdes, et spécialement de la fibrine du sang en albumine, j'observais aussi la formation d'alcaloïdes vénéneux durant la putréfaction de chacune de ces matières. J'annonçai ce fait important à mon cours de la Faculté de médecine, en même temps que j'en insérais la mention dans mon *Traité de chimie physiologique* paru en 1873 (Voir spécialement t. I, p. 253). Ne voulant pas, en ce moment, me détourner de la partie principale de mes recherches, je donnai l'étude des alcaloïdes de la putréfaction à deux de mes élèves, qui se laissèrent devancer par le professeur de Bologne.

Selmi a, du reste, toujours reconnu la contemporanéité et l'indépendance de nos observations. En 1878, aux *Comptes-rendus de l'Académie des sciences de Bologne* (séance du 12 décembre 1878), dans une Note *Sur la genèse des alcaloïdes vénéneux qui se forment dans les cadavres*, Selmi, après avoir insisté sur ce point que c'est bien aux matières protéiques que les ptomaïnes doivent leur origine, ajouta : A questo punto « debbo ricordare, che Armando Gautier nella sua *Chimica applicata alla Fisiologia* aveva notato che gli « albuminoidi putrefacendosi fomiscono, tra i diversi prodotti, una piccola quantita di alcali organici, male « determinati, in combinazione col diversi acidi della seria grassa che s'ingenerano contemporaneamente. »

L'indépendance de nos recherches ne saurait donc faire de doute. Je pense même avoir été le premier à reconnaître que ce sont exclusivement les substances protéiques qui donnent naissance aux alcaloïdes cadavériques, car ce n'est qu'en 1876 que Selmi, cherchant quelle est la véritable origine des ptomaïnes, soumit isolément les matières albuminoïdes à la putréfaction à l'abri de l'air.

Si je soulève ici cette question historique, ce n'est pour contester en rien les droits de Selmi, ni méconnaître que son nom ne soit très-particulièrement et à bon droit attaché, grâce à ses longs et pénibles travaux, à ce chapitre intéressant de la toxicologie, que je n'ai pas cru devoir alors plus complètement approfondir. Je me suis borné, en 1778, au *Congrès internatianal d'hygiène*, à faire de nonveau mention en ces termes de la formation des ptomaïnes : « Certainement, il se fabrique des alcaloïdes dans la putréfaction, et la découverte n'en est pas nouvelle (je l'avais annoncée au tome Ier de mon *Traité de chimie appliquée à la physiologie*), mais ce sont surtout des alcaloïdes volatils, et quels sont les alcaloides volatils essentiellement vénéneux qui se produisent ainsi? Il en est un surtout qui a des analogies et aussi des différences avec la conicine... Il se forme, en effet, pendant la putréfaction, des alcaloïdes fixes qui ont des analogies avec la morphine et l'atropine, et *mieux encore avec quelques composés alcalins retirés des champignons* (Voir *Comptes-rendus du Congrès*, t. II, p. 266).

Telles sont les propriétés générales des alcaloïdes cadavériques, telles qu'elles résultent des observations exposées par Selmi, dans le travail qui résume ses recherches : *Sulle ptomaïne od alcaloïdi cadaverici*, etc. Bologna, 1878. Mais je crois pouvoir d'ores et déjà annoncer à l'Académie que ces alcaloïdes, tels qu'ils viennent d'être définis, ne sont pas essentiellement et uniquement formés par le processus de la putréfaction, et qu'on peut les trouver, en proportion plus ou moins grande, dans les produits normaux d'excrétion ; qu'ils se forment, en un mot, en petite quantité dans la plupart de nos tissus.

On peut retirer des *urines normales*, par une méthode exposée en 1880, par M. le docteur Georges Pouchet, dans sa thèse inaugurale, un alcaloïde très-oxydable, à chloraurate et chloroplatinate bien cristallisés et déliquescents, alcaloïde d'une extrême oxydabilité, d'une énergie toxique considérable, stupéfiant et tétanisant les animaux et les tuant avec le cœur en systole. A ma demande, M. Georges Pouchet a bien voulu me remettre ce qui lui restait de cette substance, sur laquelle j'ai reconnu les propriétés principales des ptomaïnes, entre autres celle de réduire le ferricyanure de potassium instantanément et de produire, par addition des sels ferriques, le dépôt de bleu de Prusse.

L'ensemble de ces diverses propriétés chimiques et physiologiques doit, par conséquent, faire classer cette matière à côté des ptomaïnes.

Cet alcaloïde est accompagné, dans les urines normales, d'une substance azotée incristallisable, très-vénéneuse, ainsi que l'a reconnu M. Bochefontaine, ne précipitant que par le tannin et le réactif de Nessler, mais ne paraissant pas être franchement basique. Chose remarquable, sa composition se confond presque avec celle de certains venins, très-actifs, et avec celle du ferment pancréatique analysé par Hüfner, et extrait de la glande par la glycérine.

Les propriétés très-vénéneuses de ces deux substances extraites des urines normales, expliquent les phénomènes d'intoxication qui s'observent chaque fois que ces urines ne sont plus éliminées. Leurs effets, comme leur composition, m'ont paru se rapprocher si complètement de ceux que l'on a observés avec les venins proprement dits, que j'ai recherché si ces substances encore mal connues ne devraient pas tout ou partie de leurs propriétés à la présence d'alcaloïdes ou de substances azotées semblables.

C'est ce que l'expérience a confirmé. Je suis parvenu à retirer d'une petite quantité de venin de *Trigonocéphale* et surtout de *Naja* de l'Inde (*Cobra capello* des Portugais) deux matières alcaloïdiques, donnant des chloroplatinates et chloraurates solubles et bien cristallisés, des chlorhydrates cristallisés et un peu déliquescents, des précipités avec les réactifs généraux des alcaloïdes. Ces substances jouissent en outre de la propriété de donner immédiatement du bleu de Prusse en liqueur neutre ou légèrement acide, avec un mélange des ferricyanure de potassium et de sels ferriques.

Ces alcaloïdes sont stupéfiants. Dans le venin du cobra capello, tout au moins, que, grâce à la libéralité de M. Béclard et de M. Laborde, j'ai pu obtenir dans un état de pureté parfaite, ils sont accompagnés d'une matière jouissant de propriétés très-toxiques et que je ne crois pas de nature alcaloïdique.

Je me propose de donner plus tard l'ensemble de mes observations au sujet des venins ; mais, après la communication de MM. Brouardel et Boutmy, je crois devoir communiquer à l'Académie ces résultats, quoique incomplets, et me réserver de poursuivre l'étude de ces produits, alcaloïdiques ou non, de la vie physiologique ou morbide que je crois devoir rapprocher des substances analogues, dont on n'a reconnu jusqu'ici l'existence que dans les matières cadavériques ou putréfiées. Ces substances, très-actives sous un petit volume, m'apparaissent, non plus comme des exceptions et des produits formés *post mortem* ou même pathologiquement, mais comme des résidus de la vie des tissus, pouvant normalement ou anormalement s'accumuler dans le sang ou être sécrétées par telle ou telle glande. Elles me semblent devoir nous donner la clef d'un grand nombre de phénomènes pathologiques.

On peut d'ailleurs s'expliquer leur genèse, en observant qu'il suffit d'enlever à la molécule de l'albumine un certain nombre de molécules d'ammoniaque, d'acide carbonique

et d'hydrogène, tous produits gazeux dégagés durant la putréfaction, pour retomber sur la formule des bases pyridiques et hydropyridiques, ainsi que sur les dérivés triméthylés de la glycéramine, bases qui présentent, d'après moi, le plus d'analogie avec les ptomaïnes.

En recherchant des substances analogues dans cette partie du règne végétal, les cryptogames, qui, physiologiquement, se rapprochent le plus des animaux, j'ai reconnu que la *muscarine*, base retirée de la fausse oronge, peut être rapprochée des ptomaïnes par son action sur le cœur, qu'elle tue en systole, ainsi que par ses propriétés générales, entre autres celle de donner du bleu de Prusse, à peu près immédiatement, par le mélange ferricyanoferrique.

J'ajouterai, en dehors de cette communication préliminaire, encore un mot qui me paraît nécessaire à la suite de la lecture que vient de faire M. Brouardel.

Je n'ai eu ni le temps, ni la prétention de vérifier les expériences de MM. Brouardel et Boutmy, sur les ptomaïnes. Je ne saurais donc m'en porter garant. J'ai tenu seulement à savoir si un certain nombre d'alcaloïdes vénéneux, naturels ou artificiels, présentaient la réaction indiquée par eux comme caractéristique des bases cadavériques, et je crois avoir montré qu'elle était dans quelques cas insuffisante, tout en restant généralement négative, comme ils l'avaient annoncé, avec les alcaloïdes d'origine végétale.

Sur l'existence des matières vénéneuses dans les produits normaux d'excrétion.

Par M. A. Gautier

Je me proposais de faire connaître aujourd'hui 29 à l'Académie le résultat de mes recherches sur les venins. L'ordre du jour étant très chargé, je me borne à dire que poursuivant les idées que j'ai exposées déjà sur l'existence des matières vénéneuses *dans les produits normaux d'excrétion*, je me suis demandé si les glandes salivaires ne produisaient pas chez les animaux supérieurs des substances toxiques analogues aux venins des serpents.

J'ai trouvé, en effet, dans la salive humaine mixte normale, une substance toxique, au moins pour les oiseaux qu'elle stupéfie profondément, substance soluble et non albuminoïde, dont l'activité résiste à la température de 100 degrés, et qui ne doit par conséquent pas être confondue avec les ferments ou les virus.

L'extrait salivaire fournit en quantité très-variable suivant la nature de la salive un alcaloïde vénéneux à chloroplatinate et chloroaurate solubles, cristallisables et fort altérables, de la nature des alcaloïdes cadavériques. Mélangé de ferricyanure de potassium, puis de sel ferrique, il donne aussitôt du bleu de Prusse, réaction propre à ces alcaloïdes formés par la vie des ferments et à ceux dont j'ai signalé l'importance dans les urines normales et les venins des serpents. On voit combien ces alcaloïdes, que l'on a cru d'abord ne se trouver que dans les produits putrides, ont d'intérêt en physiologie générale. Ils me paraissent être des *produits nécessaires* de la désassimilation normale des tissus.

Mulhouse, 18 juillet 1881.

Cher Monsieur,

Bien que les expériences de MM. Witt et Horace Kœchlin sur le nouveau bleu ne soient pas encore complètement terminées, ces messieurs veulent bien nous donner, dès à présent, des détails sur leur procédé. C'est moi qui rédigerai l'article ; je vous enverrai aussi quelques notes sur les applications de l'indigo artificiel (ou nitrophénylpropiolique). Vous aurez *pour sûr* cet article avant le 1er août, vous pouvez donc l'annoncer dans votre prochain numéro.

Je suis extrêmement occupé, c'est ce qui m'a empêché, jusqu'à présent, de vous envoyer de nouveaux travaux.

Votre bien dévoué,

E. Noelting.

LES MATIÈRES COLORANTES

Par M. le docteur W. Weyl,

Membre de l'Office des brevets, à Berlin (1).

La classe 22 se compose de deux parties d'importance très-différente : ce sont les matières colorantes, d'une part, et les laques et vernis, d'autre part.

Dans la première partie, les matières colorantes extraites du goudron de houille ont pris, depuis quelques dizaines d'années, un rang prédominant; ce sont celles qui intéressent le plus l'industrie chimique de l'Allemagne; ce sont celles que nous traiterons en premier lieu. Il n'est point étonnant que l'activité des inventeurs se soit exercée sur ce terrain d'une façon extraordinaire, que le capital et l'intelligence réunis aient, en peu de temps, amené cette industrie à un singulier degré d'avancement.

Il suffit de rappeler ici les travaux variés de A.-W. Hofmann, qui a ouvert la voie; la découverte et la fabrication des nitro-combinaisons colorantes, par Griess, Caro et Witt; la découverte et l'introduction des phtaléines, par Baeyer et Caro; l'heureuse découverte et le développement du procédé pour la production de l'alizarine artificielle, par Græbe et Liebermann; la découverte et l'introduction du vert malachite, une des plus belles matières colorantes, par Dœbner et Martius, et enfin un des plus magnifiques succès que la chimie ait obtenus sur ce domaine : la production de l'indigo artificiel par Baeyer. Les méthodes pour l'obtention des matières premières et pour leur transformation en matières colorantes ont été notablement perfectionnées; le nombre des matières de ce genre, produites artificiellement et livrées au commerce, est deveuu tellement grand que, pour être clair et pour pouvoir tout embrasser, nous devrons nous borner, dans l'exposition suivante, à caractériser brièvement les groupes dans lesquels on peut ranger les produits des divers procédés garantis par des brevets.

Les matières colorantes extraites du goudron de houille ont été également appréciées aussitôt qu'elles ont paru sur le marché, vers 1860, par le public et par les spécialistes; elles le doivent à l'éclat et à la diversité de leurs nuances, ainsi qu'à leur propriété de se précipiter immédiatement sur la fibre animale introduite dans leur solution aqueuse ou alcoolique et d'adhérer à cette fibre. Toutefois, à côté de ces qualités, elles avaient le défaut d'être peu résistantes à l'eau de savon et d'être aisément altérées par l'air et la lumière. Elles ne pouvaient lutter, à cet égard, avec les anciennes matières colorantes, telles que la garance, l'indigo et la cochenille, ni même avec les extraits des bois tinctoriaux. On se borna donc, au début, à appliquer les premières presque exclusivement à des article de mode; plus tard, lorsqu'on produisit ces matières à meilleur marché, elles servirent aussi à teindre des étoffes ordinaires, mais elles conservaient toujours le défaut de passer vite. Dans ces dernières années seulement, on est parvenu à le diminuer, soit en perfectionnant les méthodes de préparation de manière à pouvoir livrer au commerce, à la place de mélanges plus ou moins impurs, des corps colorants chimiquement purs, soit en découvrant des groupes nouveaux doués d'un grand pouvoir tinctorial.

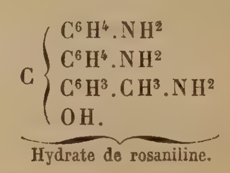
Au début, c'était généralement à l'aniline et à ses homologues que l'on avait recours pour la production des matières colorantes dérivées du goudron de houille; l'aniline et ses homologues, en effet, soumis à des opérations oxydantes, donnent naissance à des mélanges de matières colorantes dans lesquels on trouve des corps qui diffèrent selon les procédés employés pour l'oxydation. On isolait de ces mélanges les diverses matières colorantes homogènes qui les constituaient et on introduisait, dans la molécule des corps obtenus par l'oxydation, des résidus d'hydrocarbures gras ou aromatiques à la place d'un

(1) Extrait des *Verhandlungen des Vereins zur Befœrderung des Gewerbefleisses*, avril 1881.

ou de plusieurs atomes d'hydrogène ; on obtenait ainsi des séries entières de couleurs variant du rouge au violet en passant par le bleu. Ces couleurs, en solution alcoolique et à douce température, sont capables de teindre immédiatement la laine et la soie ; tandis que, pour teindre le coton avec elles, il faut commencer par l'imprégner de substances animales telles que la colle de poisson, l'albumine, etc. Mais, en tout cas, les colorations ainsi obtenues sont excessivement sensibles à l'action de la lumière et des acides. Cette dernière propriété restreignait encore l'emploi des matières colorantes extraites du goudron de houille, car elles ne pouvaient s'accommoder de la présence simultanée des autres matières usitées en teinture ; celles-ci, en effet, exigent généralement, pour adhérer à la fibre que l'on veut colorer, l'emploi de mordants acides, et l'acide de ces mordants exerce toujours une action très-funeste sur la teinte de la couleur basique d'aniline appliquée à une étoffe ainsi préparée. Ces deux difficultés ont été surmontées en partie dans ces derniers temps ; on est parvenu à transformer les matières colorantes basiques en acides sans altérer leurs propriétés tinctoriales, et, en outre, comme je l'ai déjà mentionné, à trouver de nouvelles matières colorantes plus stables. Pour transformer les matières colorantes basiques extraites du goudron de houille en acides, on les traite à haute température par l'acide sulfurique concentré (brevet nº 2096). Alors un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe SO^2OH et il se forme ce que l'on appelle les sulfacides de la matière colorante. Ces corps possèdent un grand avantage sur les matières colorantes primitives ; ils sont plus solubles dans l'eau (ou dans les liquides alcalins), et ils peuvent, comme les extraits de bois colorants, extraits qui présentent également le caractère d'acides, être appliqués à la fibre végétale convenablement traitée par les mordants, ainsi qu'au coton ; en même temps, le choix du mordant permet de varier dans certaines limites l'action de la matière colorante.

La fuchsine, celle des couleurs d'aniline qui a trouvé l'emploi le plus étendu, et les autres matières colorantes qui en dérivent possèdent, on le sait, un caractère basique très-accusé ; ce sont, comme l'aniline et la toluidine, au moyen desquelles on les produit, des amides. On peut, en se fondant sur les idées qui ont cours aujourd'hui relativement à la constitution des combinaisons chimiques et sur les propriétés chimiques connues, considérer l'aniline et ses dérivés comme des combinaisons dans lesquelles les éléments immédiats, quelque complexes qu'ils soient, sont réunis entre eux d'après le type de l'hydrocarbure le plus simple, je veux dire le type du gaz des marais CH^4.

On pourra, par exemple, considérer l'hydrate de la rosaniline, dont l'arséniate, on le sait, se produit quand on oxyde un mélange d'une partie d'aniline et de deux parties de toluidine par l'acide arsénique, comme un corps de composition analogue à celle du gaz des marais, du méthane, en ce sens que, dans cet hydrate, deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le résidu d'aniline $NH^2C^6H^4$, le troisième atome d'hydrogène par le résidu de toluidine $NH^2.CH^3.C^6H^3$, et le quatrième enfin par le groupe d'hydroxyle OH. Ces relations seraient exprimées par la formule de constitution :



$$C\left\{\begin{array}{l} C^6H^4.NH^2 \\ C^6H^4.NH^2 \\ C^6H^3.CH^3.NH^2 \\ OH. \end{array}\right.$$

Hydrate de rosaniline.

Ce corps représente un alcool méthylique dans lequel les trois atomes d'hydrogène reliés au carbone sont remplacés par des hydrocarbures aromatiques, monoatomiques amidés ; il ne se transforme en matière colorante que par la réaction d'une molécule d'acide. Cette réaction, qui entraîne une nouvelle complication de la liaison atomique, peut être représentée par le schéma suivant :

$$C\left\{\begin{array}{l}C^6H^4.NH^2\\C^6H^4.NH^2\\C^6H^3.CH^3.NH^2\\OH\end{array}\right. + HCl = C\left\{\begin{array}{l}C^6H^4.NH^2\\C^6H^4.NH^2\\C^6H^3.CH^3\\|\\NH^2.Cl.\end{array}\right.$$

Hydrate de rosaniline. Chlorhydrate de rosaniline.

Ce corps, connu sous le nom de chlorhydrate de rosaniline, est l'élément essentiel de la fuchsine qu'on rencontre dans le commerce. D'après l'hypothèse selon laquelle nous avons représenté la constitution de la fuchsine, l'azote relié directement au carbone du méthane serait pentatomique (comme dans les ammonio-combinaisons), ce qui le distinguerait essentiellement des deux autres atomes d'azote d'amide, et, en même temps aussi, il se rattacherait à un atome de carbone de l'un des groupes de phényle, comme si cette disposition particulière était indispensable pour faire de ce corps un agent tinctorial, car on la détruit en faisant réagir l'hydrogène naissant sur la fuchsine; il se produit ainsi un corps incolore nommé la leucobase, pour lequel on ne peut plus admettre une combinaison atomique intérieure analogue.

Si, dans la fuchsine, on remplace l'hydrogène des amido-groupes par des résidus monoatomiques d'hydrocarbures, on obtient successivement, selon que ceux-ci appartiennent à des hydrocarbures gras ou aromatiques, des matières colorantes variant du violet au bleu. Le *vert malachite* récemment obtenu par la réaction du trichlorure de benzol sur la dyméthyle-aniline (brevet 4322) est également un corps de constitution analogue à celle de la fuchsine et représenté par la formule suivante :

$$C\left\{\begin{array}{l}C^6H^4.N(CH^3)^2\\C^6H^5\\C^6H^4\\|\\N(CH^3)^2Cl\end{array}\right.$$

Vert malachite.

L'analogie existant entre la formation de ce corps et celle de la fuchsine ressort, si l'on se représente que trois groupes de phényle (C^6H^5) entrent en réaction pour former la molécule de fuchsine : — le premier, résidu amidé de phényle ($C^6H^4NH^2$), dérive de l'aniline; le second, résidu amidé et méthylé de phényle ($C^6H^3.CH^3.NH^2$), provient de la toluidine; et le troisième, encore un phényle amidé, provient également d'une toluidine, mais d'une toluidine dont le carbure de méthyle, après avoir cédé son hydrogène à l'oxygène de l'acide arsénique, constitue un lien commun pour tous les groupes de phényle. Le carbure de méthyle chloré du trichlorure de benzol ($C^6H^5.CCl^3$) joue, lors de la formation du vert malachite, le même rôle que le carbure de méthyle de la toluidine lors de la formation de la fuchsine. Là, c'est l'hydrogène qui est éliminé; ici, c'est le chlore, et des résidus de diméthyle-aniline prennent sa place. Le mécanisme de la réaction est représenté par le schéma suivant :

$$C\left\{\begin{array}{l}C^6H^5\\Cl\\Cl\\Cl\end{array}\right. + \begin{array}{l}C^6H^5N(CH^3)^2\\C^6H^5N(CH^3)^2\end{array} = C\left\{\begin{array}{l}C^6H^5\\C^6H^4.N(CH^3)^2 + HCl\\C^6H^4.N(CH^3)^2 + HCl\\Cl\end{array}\right.$$

Trichlorure de benzol. Diméthyle-aniline. Chlorure.

Par l'effet d'une transposition moléculaire, analogue à celle qui se produit lors de la formation de la fuchsine, ce corps se transforme immédiatement en vert malachite conformément au schéma suivant :

$$C\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4.N(CH^3)^2 \\ C^6H^4.N(CH^3)^2 \\ Cl \end{cases} = \underbrace{C\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4.N(CH^3)^2 \\ C^6H^4 \\ \vert \\ N(CH^3)^2Cl \end{cases}}_{\text{Vert malachite.}}$$

L'action de la benzaldéhyde ($C^6H^5.COH$) sur la diméthyle-aniline est analogue à celle du trichlorure de benzol; seulement il ne se produit en premier lieu qu'un corps incolore, correspondant au chlorure admis plus haut; le chlore est remplacé par l'hydrure d'aldéhyde; oxydé par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, il se transforme également en vert malachite.

Les corps compris dans les groupes connus sous les noms d'aurines et de phtaléines ont une constitution analogue à celle des couleurs d'aniline, mais sont moins employés dans l'industrie de la teinture.

L'aurine, un des éléments de la coralline, est une matière colorante d'un beau rouge, mais peu stable, et se produit quand on chauffe de l'acide oxalique avec une solution de phénol dans l'acide sulfurique concentré. Il faut admettre que, dans cette opération, le carbone de l'acide oxalique, comme le carbone de la toluidine dans la préparation de la fuchsine, sert à relier les résidus de phénol et que l'oxygène de l'acide oxalique agit ici comme l'oxygène de l'acide arsénique dans cette même préparation de la fuchsine. La constitution de la combinaison qui prend ainsi naissance est représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C\begin{cases} C^6H^4.OH \\ C^6H^4.OH \\ C^6H^4 \\ \vert \\ O \end{cases}}_{\text{Aurine.}}$$

Ce corps correspond donc à l'homologue immédiatement inférieur de la rosaniline, à la pararosaniline, qui possède des groupes d'amide à la place des groupes d'hydroxyle et le groupe OH à la place de l'oxygène, qui sert ici à relier deux atomes de carbone. Dans la matière colorante proprement dite, dans le chlorhydrate de la rosaniline, il y a un groupe qui relie 2 atomes de carbone comme l'oxygène de l'aurine; ce groupe (NH^2Cl) paraît remplir exactement les mêmes fonctions. Ce qui confirme, du reste, cette relation, c'est que, en traitant l'aurine par l'ammoniaque, on arrive à la pararosaniline, et, qu'inversement, on revient de la pararosaniline à l'aurine. L'acide rosalique, autre matière colorante rouge, est l'homologue supérieur de l'aurine, avec laquelle il a les mêmes relations que la rosaniline avec la pararosaniline; l'acide rosalique, traité par l'ammoniaque, se transforme en rosaniline.

L'eupittone, matière colorante bleue que l'on peut obtenir au moyen du goudron de hêtre, doit être rangé aussi dans la classe des aurines, ainsi que A.-W. Hofmann l'a montré. Ce corps, que l'on a essayé d'introduire dans l'industrie tinctoriale, se forme par oxydation d'un mélange d'éther diméthylique, d'acide pyrogallique (2 molécules) et d'acide méthyle-pyrogallique (1 molécule), comme la pararosaniline se forme au moyen de l'aniline et de la toluidine. L'eupittone représente une aurine hexaméthylée possédant la formule de constitution suivante :

$$\underbrace{C\begin{cases} C^6H^2.OH.(CH^3O)^2 \\ C^6H^2.OH.(CH^3O)^2 \\ C^6H^2.(CH^3O)^2 \\ \vert \\ O \end{cases}}_{\text{Eupittone.}}$$

Ce corps, conformément à cette conception, se transforme, quand on le chauffe avec de l'ammoniaque, en un dérivé de la rosaniline, et ce dérivé, une triamine, chauffé avec de l'eau, ramène à l'eupittone ; ses réactions sont donc, à cet égard, complètement analogues à celles de l'aurine.

On connaît aussi des aurines qui renferment des résidus d'hydroxyle à la place des groupes amidés ; elles sont analogues au vert malachite, qui, comme nous l'avons exposé plus haut, peut être considéré comme un triphényle-méthane méthyle-amidé. Elles se produisent par la réaction du trichlorure de benzol sur le phénol et sur la résorcine. Les matières colorantes obtenues avec la résorcine possèdent un pouvoir tinctorial semblable à celui de l'éosine.

Les phtaléines, groupe de corps dont la découverte est due à Baeyer, sont presque toutes des matières colorantes. Elles donnent surtout des nuances jaunes et des nuances violettes, et quelques-unes présentent une forte fluorescence ; toutefois leur rendement est moindre que celui des couleurs d'aniline, elles ne résistent pas beaucoup à la lumière. Par contre, leurs nombreux produits de substitution fournissent toute une série de nuances bien graduées. Elles ont aussi sur les couleurs d'aniline le grand avantage d'être certainement inoffensives ; et, comme, grâce à leur nature acide fortement prononcée, elles peuvent former, avec les oxydes des métaux lourds, des combinaisons assez stables mais également colorées, c'est-à-dire des laques, on s'en sert beaucoup, depuis quelque temps, pour préparer des peintures dont on enduit les jouets d'enfants et d'autres objets usuels. La matière colorante la plus employée de ce groupe, l'éosine, s'obtient par la réaction de l'anhydride phtalique sur le double de son poids de résorcine à 190 degrés. La fluorescéine, qui se produit d'abord, est extraite, au moyen de la lessive de soude, de la masse de réaction qui est devenue cassante en se refroidissant ; puis, en traitant cette solution par le brome, on la transforme en dérivé tétrabromé ou en éosine. Celle-ci est alors précipitée par l'acide chlorhydrique ; il ne reste plus qu'à la combiner à la soude ; c'est le produit ainsi obtenu qui est employé dans l'industrie.

Quant à la disposition dans laquelle se trouvent les éléments immédiats dans la molécule des corps de ce groupe, il est très-vraisemblable que, comme pour les couleurs d'aniline et d'aurine, elle est représentée par le type du méthane.

Pour mieux exposer ces relations et pour donner, en outre, une idée des phénomènes qui se produisent dans la formation de l'éosine, je commencerai par dire quelques mots sur la formation et la constitution des corps employés à la préparation de l'éosine : l'acide phtalique et la résorcine. La préparation de l'acide phtalique constitue à elle seule une branche d'industrie séparée. On obtient ce corps par l'oxydation du tétrachlorure de naphtaline tel qu'on l'obtient par la réaction du chlore sur la naphtaline à une température qui ne dépasse pas trop 100 degrés. On emploie comme agent d'oxydation l'acide nitrique. Le produit obtenu est purifié par cristallisation et sublimation, et, en même temps, on l'obtient ainsi sous la forme d'anhydride, nécessaire pour la fabrication. L'examen attentif de ce corps a révélé qu'il doit être considéré comme un acide dicarbonique dont les groupes carboxyle (CO.HO) sont maintenus ensemble par le phénylène (C^6H^4) La constitution de l'acide phtalique serait donc représentée par la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ CO.OH \end{array} \right.$$

et celle de son anhydride par la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} -CO \\ -CO \end{array} \right\} O$$

Mais, comme dans la réaction dont il s'agit ici, celle de la phtaléine, les groupes de carboxyle, qui, d'après cette formule, seraient placés symétriquement, ne se comportent pas d'une façon symétrique, et que, au contraire, l'oxygène doublement lié avec l'un des carbones de carboxyle est le seul qui soit remplacé par des résidus de résorcine, tandis

que l'autre reste intact, il paraît préférable, pour représenter cette réaction, de donner à ce carbone une position qui le distingue et de formuler l'acide phtalique comme il suit :

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l} -OH \\ =O \\ -C^6H^4-CO.OH \end{array}\right.}_{\text{Acide phtalique.}}$$

L'anhydride aurait donc la formule

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l} -O\text{———}\urcorner \\ =O \qquad\quad | \\ -C^6H^4-CO \end{array}\right.}_{\text{Anhydride phtalique.}}$$

La résorcine représente un benzol dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 groupes d'hydroxyle, et elle est obtenue, comme tous les alcools similaires de la série aromatique, par la réaction de l'hydrate de soude ou de potasse sur les disulfacides, faciles à préparer, des hydrocarbures. Dans ce cas, la réaction s'accomplit à une température de 275 degrés, dans une chaudière cylindrique de fonte, munie d'un agitateur et capable de résister à la haute pression qui doit s'y produire. Les groupes de sulfacide ($SO^2.OH$), tenant lieu de l'hydrogène du benzol, sont alors remplacés par les groupes d'hydroxyle de l'hydrate alcalin, tandis que le métal alcalin lui-même se combine avec le groupe de sulfacide pour former un sulfite acide (MSO^2OH) qui est transformé en sulfite neutre par l'excès d'alcali. Le sel alcalin est alors facile à séparer du dérivé hydroxylé du benzol qui vient de se former. Le cours de la réaction entre l'acide phtalique et la résorcine peut donc être représenté par les formules suivantes :

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l} O\text{——}\urcorner \\ O \qquad | \\ C^6H^4CO \end{array}\right.}_{\text{Anhydride phtalique.}} + \underbrace{\begin{array}{l} C^6H^4(OH)^2 \\ C^6H^4(OH)^2 \end{array}}_{\text{2 molécules de résorcine.}} = \underbrace{C\left\{\begin{array}{l} O\text{————}\urcorner \\ C^6H^3(OH)^2 \;| \\ C^6H^3(OH)^2 \;| \\ C^6H^4CO\text{——}\lrcorner \end{array}\right.}_{\text{Résorcine-phtaléine.}} + H^2O$$

Ce corps se transforme ensuite, par production d'anhydride entre les hydroxyles des résidus de phényle, avec élimination d'eau, en fluorescéine; la composition de la fluorescéine serait donc représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C\left\{\begin{array}{l} O\text{————}\urcorner \\ C^6H^3OH.O\,\big) \;| \\ C^6H^3OH.O\,\big) \;| \\ C^6H^4.CO\text{——}\lrcorner \end{array}\right.}_{\text{Fluorescéine.}}$$

En traitant cette substance par le chlore, le brome, l'iode ou l'acide nitrique, on parvient donc très-facilement à remplacer 4 atomes d'hydrogène par l'un des éléments susdits ou par le nitro-groupe; des produits de substitution mixtes sont également possibles. De là résultent des matières colorantes de nuances différentes; la combinaison potassique de la tétraiodofluorescéine est ce que l'on appelle une « éosine à nuance bleue »; le dérivé bromé correspondant est, au contraire, une éosine qui teint la soie et la laine en un rose tirant sur le jaunâtre. En chauffant ce corps avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique, on obtient la méthyle-éosine, qui se trouve dans le commerce sous le nom de « *prim-rose* ». Toutefois il semble que les applications des couleurs obtenues avec ces produits de subtitution et d'autres doivent rester restreintes essentiellement aux étoffes de saison, car elles ne peuvent lutter, en ce qui concerne la

résistance à la lumière et au savon, avec les couleurs azoïques, qui devienent de plus en importantes.

Ce groupe de matières colorantes, essentiellement différent de ceux dont nous venons de parler et plus précieux au point de vue industriel, a été découvert au cours de ces dernières années. Ces matières, bien qu'elles aient également une composition très-complexe, se distinguent par une solidité relativement considérable et partagent, avec les couleurs d'aniline, l'avantage de donner des nuances vives et de permettre des procédés de teinture d'une grande simplicité. Pour les préparer, on se sert également de l'aniline et de ses homologues, ainsi que de la naphtyle-amine, de constitution analogue; mais ces substances, en produisant les azo-corps qui leur correspondent, subissent une modification tellement profonde dans la disposition précisément de leurs atomes d'azote que le caractère primitif, celui d'amide, se perd complètement. Quand les amines susdites sont traitées par l'acide nitreux, celui-ci retire à 2 molécules de l'amine l'hydrogène de l'amide, et ces molécules, se réunissant ensemble, chacune par leur atome d'azote, constituent un corps azoïque conformément au schéma :

$$\begin{matrix} NH^2.C^6H^5 \\ NH^2.C^6H^5 \end{matrix} - 4H = \begin{matrix} N - C^6H^5 \\ \| \\ N - C^6H^5 \end{matrix} - \text{Azobenzol.}$$

De la même manière, les homologues et les dérivés de substitution de l'aniline conduisent à des homologues et à des dérivés de substitution correspondants de l'azobenzol. Si l'on compare le groupement atomique que présentent les corps azoïques avec celui des matières colorantes de l'aniline, on voit que, dans les corps azoïques, les différents dérivés desubstitution, provenant des hydro-carbures aromatiques et notamment du benzol et de la naphtaline, sont réunis par le groupe biatomique $\begin{matrix} N - \\ \| \\ N - \end{matrix}$, tandis que dans les couleurs d'aniline, la liaison est opérée par le carbone tétratomique $C \equiv$.

Les corps azoïques amidés sont basiques comme les couleurs d'aniline, mais plus faiblement; comme elles, ils ne teignent pas quand ils sont en solution acide, et, en outre, ils ne sont que très-difficilement solubles dans l'eau. Ces circonstances, qui restreignent l'emploi de ces corps, peuvent être éliminées par la production des sulfacides correspondants. Les sels alcalins de ces azosulfacides sont solubles dans l'eau; ils sont doués d'un pouvoir colorant considérable et assez franc. Pour préparer industriellement les couleurs azoïques, on soumet d'abord le chlorhydrate de l'hydrocarbure amidé à l'action de l'acide nitreux ou, mieux, à celle d'un mélange de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique; si l'on emploie, par exemple, du chlorhydrate d'aniline, on obtient le chlorure de l'azobenzol $\begin{matrix} N - C^6H^5 \\ \| \\ N - Cl. \end{matrix}$

On fait agir ce chlorure, dans les conditions voulues, sur du benzol, du toluol ou de la naphtaline hydroxylée, amidée ou sulfurée ; il se dégage de l'hydrogène; le résidu d'hydrocarbure, obtenu par substitution, entre alors, à la place du chlore, dans l'azo-corps. Les couleurs azoïques, comme les couleurs d'aniline, donnent, en général, de vives couleurs, mais elles se distinguent avantageusement de ces dernières par une plus grande stabilité, et tandis que, dans les couleurs d'aniline, les nuances bleues et violettes prédominent, nous rencontrons ici principalement des nuances rouges et jaunes.

On a encore agrandi notablement, dans ces derniers temps, le champ des couleurs azoïques en traitant également le chlorhydrate de l'amidrazobenzol par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, et l'on a obtenu, avec formation d'un second azo-groupe, un chlorure de tétrazobenzol, qui, en agissant sur le phénol, le naphtol ou leurs sulfacides, conduit également à des corps doués de propriétés tinctoriales énergiques, à des corps qui, malgré la complexité de leur composition, sont assez stables pour être employés dans l'industrie. De ce nombre est la couleur azoïque, livrée depuis quelque temps au commerce

sous le nom d'écarlate de Biebrich. La formation de cette matière colorante est représentée, dans ses diverses phases, par le schêma suivant :

$$\underbrace{\begin{array}{l} N - C^6H^5 \\ \parallel \\ N - C^6H^4.NH^2.HCl \end{array}}_{\text{Chlorhydrate d'amidoazobenzol.}} + HNO^2 = \left(\begin{array}{l} N - C^6H^5Cl - N \\ \parallel \qquad\qquad\quad \parallel \\ N - C^6H^4 \text{———} N \end{array}\right) + 2H^2O$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} N - C^6H^5Cl - N \\ \parallel \qquad\qquad\quad \parallel \\ N - C^6H^4 \text{———} N \end{array}}_{\text{Chlorure d'intrazobenzol.}} + \underbrace{C^{10}H^7.OH}_{\text{Naphtol.}} = \underbrace{\begin{array}{l} N - C^6H^5OHC^{106}N \\ \parallel \qquad\qquad\qquad \parallel \\ N - C^6H^4 \text{————} N \end{array}}_{\text{Écarlate de Biebrich.}} + HCl$$

Parmi ces couleurs, les corps qui se forment par la réunion de l'azobenzol ainsi que de ses dérivés homologues amidés, hydroxylés et sulfoniques avec les disulfonates du bêtanaphtol par leur feu et leur solidité.

Il y a encore toute une série de couleurs qui se rattachent aux précédentes; elles sont connues depuis peu et sont précieuses à l'industrie; mais les faits connus jusqu'à présent n'autorisent aucune conclusion certaine touchant leur composition. De ce nombre sont d'abord les matières colorantes sulfureuses observées par Lauth. Elles se produisent quand on traite les paraphénylène-diamines par l'hydrogène sulfuré et qu'on oxyde ensuite. Il y a, en outre, les matières colorantes violettes et bleues qui se produisent par l'action de l'anile chloré sur les homologues de l'aniline, et enfin les combinaisons insolubles bleu noir foncé qui se produisent quand le chlorhydrate d'aniline est oxydé par le chlorate de potassium avec du sulfate de cuivre ou un sel de vanadium et qui, sous le nom de noir d'aniline, ont acquis une grande importance pour l'impression.

L'industrie des couleurs extraites du goudron de houille n'a pas, du reste, borné son activité à la découverte et à la préparation de nouvelles matières colorantes; on a obtenu aussi des succès extraordinaires dans la préparation artificielle des matières colorantes les plus précieuses, de celles que produit la nature. Citons l'*alizarine* et la *purpurine*, avec leurs isomères, — qui remplacent la garance, — et l'indigo artificiel. Les succédanés de la garance sont principalement des matières colorantes rouges et rouge jaune que l'on connaît depuis longtemps comme constituant les principaux éléments de ce produit naturel; on les prépare depuis dix ans en grande quantité pour remplacer ce dernier, qui est complètement refoulé par elle. Græbe et Liebermann ont montré, ainsi qu'on le sait, que l'alizarine est un dérivé dihydroxylé de l'anthraquinone, que celle-ci est une combinaison oxygénée particulière de l'anthracène, et qu'enfin l'anthracène lui-même peut-être préparé avec une facilité relative et en quantité suffisante pour les besoins de l'industrie, à l'aide du goudron de houille. Le procédé opératoire que ces chimistes ont suivi pour remonter de l'anthracène à l'anthraquinone en passant par l'alizarine était essentiellement le même que celui observé aujourd'hui encore dans la production industrielle de l'alizarine. Cette branche d'industrie a pris, grâce à une extraordinaire concentration de capitaux et de travail, un développement si extraordinairement rapide qu'en dix ans elle a presque atteint les limites de sa croissance, malgré la multiplicité et la difficulté des opérations qu'elle comporte.

Dans la longue série d'opérations conduisant de l'anthracène à l'alizarine, on obtient presque le rendement théorique, et, en employant toutes les ressources que l'industrie actuelle fournit au chimiste, notamment pour la récupération des réactifs employés, on obtient une réduction de prix telle que le kilogramme de pâte d'alizarine à 10 pour 100, qui coûtait 16 marcs en 1870, ne coûtait plus que 3 marcs en 1880. Ce qui montre bien jusqu'à quel point s'est élevée cette fabrication, c'est que l'on n'a même pas pris un seul brevet important pour cette industrie. Le besoin de perfectionnement semble donc ne plus exister ou du moins paraît difficile à satisfaire. L'importance de cette branche d'industrie, non en ce qui concerne les couleurs, mais aussi relativement à d'autres produits, parmi lesquels il faut citer notamment l'anhydride sulfurique, la soude pure et le chromate de potasse, ressort de ce fait que la valeur de l'alizarine produite peut atteindre la

valeur totale de toutes les autres couleurs dérivées du goudron de houille. On prépare journellement, paraît-il, plus de 25000 kilogrammes de pâtes à 10 pour 100. Parmi les dérivés de l'alizarine, l'orangé (nitrodérivé) et le bleu, qui se produit par la réaction de la glycérine et de l'acide sulfurique sur la nitro-alizarine, ont été momentanément employés dans l'industrie.

La production artificielle de l'indigo, récemment obtenue par Baeyer, semble devoir acquérir la même importance que la préparation artificielle de l'alizarine ; ici encore ce sont les produits du goudron de houille qui ont servi à résoudre le problème. Il est vrai que l'indigo, dont la composition est incomparablement plus compliquée, offre des difficultés incomparablement plus grandes que celles présentées auparavant par l'alizarine ; cependant il faut admettre que, le problème ayant été résolu scientifiquement et abordé avec toutes les ressources de l'industrie chimique actuelle, et que des résultats, — précieux au point de vue technique, — ayant déjà été obtenus, l'indigo artificiel finira, à une époque assez rapprochée, par remplacer plus ou moins le corps naturel et que, désormais, cette matière ne sortira plus des plantations indiennes, mais des fabriques allemandes. Il suffira, pour montrer l'importance économique de ce déplacement, de dire que la valeur de la production annuelle de l'indigo est estimée aujourd'hui à 65 et 70 millions de marcs. Indépendamment de cet avantage spécial à un pays, le bien-être général ne peut que gagner à ce que de grandes étendues de terrain soient soustraites à la fabrication des articles de luxe et acquises à la production de substances alimentaires. La manière de préparer l'indigo chimiquement est indiquée par le brevet ; néanmoins, comme les réactions sont assez compliquées, il sera peut-être utile, pour les mieux faire comprendre, de dire quelques mots des essais que l'on avait tentés avant d'atteindre le but.

On sait que l'indigo naturel du commerce contient, à côté du bleu d'indigo, qui seul est précieux au point de vue technique, d'autres substances telles que le brun d'indigo, le rouge d'indigo et, en outre, un corps semblable à de la gomme. On peut extraire ces substances de l'indigo brut par un traitement approprié et isoler ainsi le bleu d'indigo pur. Ce corps, dont, en 1865, on connaissait déjà quelques réactions et la composition empirique, sans que toutefois on fût parvenu jusqu'alors à trouver des relations entre lui et d'autres substances mieux connues, était alors l'objet des travaux de Baeyer, travaux qu'il a poursuivis avec une activité infatigable jusqu'aujourd'hui.

Baeyer réussit, en réduisant l'isatine, substance qui se produit par oxydation de l'indigo, à produire un hydrocarbure, l'indol, et à remonter, par oxydation, de cet hydrocarbure à l'isatine. Baeyer avait ainsi jeté quelque lumière sur la constitution de l'indigo sans toutefois l'élucider complètement ; l'indol, à vrai dire, était une substance voisine de l'indigo et formée uniquement de carbone et d'hydrogène ; mais l'indigo lui-même (C^8H^5NO), renfermant en même temps de l'oxygène et de l'azote, présentait un groupement atomique beaucoup plus difficile à interpréter.

En 1869, Baeyer et Emmerling ont enfin préparé artificiellement l'indol en fondant l'acide nitrocinnamique avec de la potasse et en ajoutant du fer à la masse. La réaction qui se produit alors est représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO^2H \\ NO^2 \end{cases}}_{\text{Acide nitrocinnamique.}} - O^2 = C^8H^7N + CO^2$$

Les 2 atomes d'oxygène et 1 atome de carbone passent, à l'état d'acide carbonique, de la molécule d'acide cinnamique à la potasse, tandis que, dans le résidu de l'acide cinnamique, la chaîne carbonée à deux membres se referme circulairement sur l'atome d'azote du groupe phénylé.

Plus tard, en 1870, l'indigo fut reformé au moyen de l'isatine, de sorte que déjà on pouvait opérer la synthèse de l'indigo en partant de l'acide nitrocinnamique et en passant par l'indol, puis par l'isatine. Cependant, avec ce procédé, qui était loin d'être très simple, le rendement était si faible qu'on ne pouvait pas penser à une application industrielle.

Lorsque l'on eut poursuivi les recherches sur ce sujet, et notamment lorsque Kékulé, partant de l'acide orthonitrophénylacétique, eut opéré la synthèse de l'isatine, on pensa que la chaîne carbonée latérale de l'acide nitrocinnamique et l'azote adhérant également au groupe phényle doivent se trouver tous deux dans la position dite *ortho*, pour qu'ils pussent former la chaîne qui caractérise les corps de l'indigo; on se convainquit que, pour la formation de l'indigo, il fallait partir d'un ortho-dérivé du benzol; on trouva enfin que l'ortho-dérivé le plus propre à cet usage était l'acide orthonitrocinnamique. Pour obtenir cet acide, on traite la nitro-essence d'amandes amères, l'orthonitrobenzaldéhyde, par l'acétate de sodium et l'acide acétique; puis, comme l'explique le brevet, on le traite par le brome de manière à le transformer en dibromure; et enfin on traite ce dernier par la lessive alcoolique de potasse; de l'acide bromhydrique se dégage et le dibromure est transformé en un acide contenant 2 atomes d'hydrogène en moins, l'acide orthonitrophénylepropiolique. Le résultat de ces opérations ressort du schéma suivant:

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH = CH - CO^2H \\ NO^2 \end{array} \right.}_{\text{Acide orthonitrocinnamique.}} \quad - \quad 2H \quad = \quad \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C \equiv C - CO^2H \\ NO^2 \end{array} \right.}_{\text{Acide orthonitrophénylepropionique.}}$$

Ce corps possède la propriété de se transformer assez complètement en indigo quand on le traite par les agents réducteurs et en même temps alcalins, tels qu'une solution étendue de lessive de soude à laquelle on a ajouté un peu de sucre de raisin; 1 molécule d'acide carbonique et 1 atome d'oxygène sont alors éliminés, et, en même temps, il se produit à l'intérieur de la molécule un groupement atomique un peu plus compliqué; il est vraisemblable que l'oxygène combiné à l'azote passe sur le carbone de la chaîne latérale et qu'en même temps plusieurs de ces restes se rapprochent, de sorte que la molécule d'indigo paraît être un produit de réduction et de condensation de l'acide orthonitrophénylepropiolique. Les faits connus jusqu'à présent ne permettent pas de donner une formule de constitution un peu certaine pour l'indigo; cependant, il est très-vraisemblable, d'après les déterminations des densités de vapeur des amido-dérivés de l'isatine exécutées par Reichardt et Sommaruga, qu'il y a condensation dans la formation de l'indigo d'après le procédé mentionné plus haut. Si l'on ne tient pas compte de la condensation, on peut figurer la réaction par le schéma suivant:

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C \equiv C - CO^2H \\ NO^2 \end{array} \right. = C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO.CH \\ \quad\;\; \| \\ \text{——}N \end{array} \right. + CO^2 + O$$

Du reste, tout ce que cette formule signifie avec quelque certitude, c'est que, dans l'indigo, l'oxygène est situé comme dans l'acétone et que l'azote est relié simultanément au carbone du groupe phényle et à celui de la chaîne latérale. D'après les autres procédés dont il est question dans les brevets, on part de l'acide orthonitrophénylechloromilique, qui est transformé en l'acide oxacrylique correspondant et en indigo, ou bien, enfin, on forme l'indigo sur la fibre imbibée d'acide orthonitrophénylepropionique; ces procédés reposent sur le même principe que celui expliqué en premier lieu.

MATIÈRES COLORANTES DE LA MÊME FAMILLE QUE LA ROSANILINE

Procédé pour préparer les sulfacides, la rosaniline, les violets de méthyle et les matières colorantes de la même famille, ainsi que pour transformer ces diverses matières colorantes en dérivés de substitution, par la fabrique badoise d'aniline et de soude, de Mannheim (Brevet 2096).

Pour donner aux couleurs d'aniline la propriété que possèdent les extraits tinctoriaux végétaux, d'adhérer à la fibre même traitée par les mordants acides, et pour pouvoir, en outre, les mélanger avec les matières colorantes qui ne tiennent que quand on emploie des mordants acides, on a essayé de transformer les bases matières colorantes, comme la rosaniline et ses dérivés basiques, en les combinaisons fortement acides des sulfacides correspondants; on a constaté ce que l'on avait prévu : les matières colorantes ainsi ob-

tenues peuvent, comme les extraits acides des bois de teinture, les matières colorantes du phénol, le carmin d'indigo, etc., être transportées sans altération sur la fibre trempée dans un mordant acide.

Un bon procédé pour la préparation des sulfacides de la rosaniline consiste, par exemple, à verser peu à peu et en remuant constamment, dans 10 kilogrammes de rosaniline desséchée à 110 degrés, 40 kilogrammes d'acide sulfurique fumant contenant 20 d'anhydride pour 100; on verse avec précaution, de telle sorte que la température ne descende pas au-dessous de 120 degrés et ne s'élève pas au-dessus de 170 degrés. Lorsque la transformation est terminée, un échantillon de la masse se dissout facilement dans l'eau, et il ne se produit plus de précipité par addition d'alcali. A cette phase, on porte toute la masse dans l'eau, on sature la solution avec de la chaux, on filtre pour séparer le gypse résultant de cette saturation, on verse dans la liqueur filtrée une solution de carbonate de soude, on sépare le carbonate de chaux qui se produit ainsi et l'on évapore la solution. On obtient de la sorte un sel hygroscopique et déliquescent. Pour lui donner la forme commerciale, on verse de l'acide chlorhydrique dans la solution jusqu'à coloration rouge prononcée et on évapore. Le sel acide de soude ainsi obtenu est vert et d'aspect métallique; il couvrirait moins que la fuchsine, mais les nuances qu'il donne seraient plus pures que celles de la fuchsine primitive. On procède de même pour produire les sulfacides de la rosaniline dans ses combinaisons chlorhydriques ou les sulfacides des produits mélangés que l'on obtient en fondant les matières de la préparation de la fuchsine; il se produit alors un mélange de matières colorantes, propres principalement à remplacer l'orseille.

Pour préparer les sulfacides du violet de méthyle, on observe les mêmes proportions de mélange que pour les sulfacides de la rosaniline. Toutefois, il faut veiller à ce que la température de réaction se maintienne ici entre 100 et 120 degrés. On ajoute encore de l'acide sulfurique peu à peu, jusqu'à ce que la masse soit complètement transformée en sulfacide, et l'on traite le produit de la réaction conformément à ce qui a été dit plus haut. Toutefois, la solution qu'on fait évaporer ne doit pas être alcaline; sinon, il surviendrait une décomposition de la matière colorante.

Les violets de méthyle que l'on bleuissait en les traitant par le chlorure de benzyle sont transformés de la même manière en sulfacides.

Pour préparer les sulfacides de substitution, on peut faire réagir, d'après le procédé connu, les combinaisons halogénées des radicaux des alcools gras et aromatiques sur les sulfacides préparés comme auparavant. En chauffant à l'ébullition dans un appareil distillatoire en cuivre pourvu d'une chemise de vapeur et d'un condenseur *per descensum*, un mélange constitué par 10 kilogrammes de sulfosel sodé de rosaniline, de 50 litres d'eau, 50 litres d'alcool (à 90° T.), de 750 grammes de lessive de soude (de densité 1.38) et $1^{kgr}.3$ d'iodure d'éthyle, on obtient, au bout de quelque temps, au lieu du mélange primitivement brun jaune, un liquide violet. De nouveau, on ajoute 750 grammes de lessive de soude et $1^{kgr}.3$ d'iodure d'éthyle, en maintenant à l'ébullition jusqu'à ce que la coloration violette réapparaisse; on renouvelle cette opération jusqu'à ce que l'on ait consommé en tout $4^{kgr}.5$ de lessive de soude et $7^{kgr}.8$ d'iodure d'éthyle. On neutralise alors la masse par l'acide chlorhydrique, on distille pour séparer l'alcool, on ajoute une solution aqueuse d'acide sulfureux en excès, et, au bout de douze heures, lorsque le liquide s'est presque décoloré, on élimine l'iode à l'état d'iodure de cuivre, on sépare cet iodure par filtration, on chasse l'acide sulfureux en chauffant à l'ébullition la liqueur filtrée; on précipite ensuite l'excès de sel de cuivre par le carbonate de soude et on évapore à siccité, après avoir faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique.

Ce brevet a indubitablement le grand mérite d'avoir montré comment on peut élargir notablement le champ des applications des couleurs d'aniline et d'autres couleurs basiques; car, après les avoir traitées par l'acide sulfurique, on peut les appliquer soit par immersion, soit par impression, même avec des couleurs primitivement acides, sur une même pièce d'étoffe, en même temps que ces dernières couleurs.

Pour les matières colorantes difficilement solubles dans l'eau ou solubles seulement

dans l'alcool, le traitement par l'acide sulfurique est depuis longtemps usité, et l'on obtient, selon la température, la quantité et la concentration de l'acide sulfurique, les monosulfacides ou les disulfacides des matières colorantes employées; les premiers sont généralement solubles dans leurs sels alcalins, les derniers sont solubles dans l'eau tels quels, et c'est la solution aqueuse qui sert à la teinture.

Procédé pour préparer les sulfacides de la rosaniline, les matières colorantes qui en dérivent, ainsi que l'alizarine et la purpurine, en faisant réagir la monochlorhydrine (SO^3ClH) *sur les combinaisons susdites;* par E. Jacobsen (Brevet 8764).

Avec ce procédé, on arriverait plus facilement que par l'emploi de l'acide sulfurique fumant à préparer les sulfacides des matières colorantes susdites. On mélange, à cet effet, des quantités équivalentes des matières colorantes avec des quantités équivalentes de chlorhydrine dans un appareil fermé, muni d'un agitateur et refroidi extérieurement par de l'eau.

Un tube de dégagement est adapté à cet appareil pour permettre le dégagement de l'acide chlorhydrique. Ce n'est que la matière colorante et la chlorhydrine qui ont été introduites complètement dans l'appareil et pour terminer la réaction qu'il est nécessaire de chauffer au bain-marie. Lorsque le sulfacide s'est produit, alors, selon le procédé ordinaire, on le verse dans l'eau, on enlève avec de la chaux l'acide sulfurique en excès, et au moyen du sel de chaux, en solution, du sulfacide, on prépare d'autres sels d'après le procédé connu.

Jusqu'à quel point est-il exact que la chlorhydrine, dans ce procédé, agisse plus énergiquement que l'anhydride sulfurique? Cela est difficile de prime-abord. Toutefois, ce qui pourrait être à l'avantage de ce procédé, c'est qu'ici, pendant la formation du sulfacide, il se produit, au lieu d'eau, de l'acide chlorhydrique, et que, par conséquent, l'acide sulfurique ne peut se diluer pendant la réaction.

Préparation de matières colorantes par l'action du trichlorure de benzol sur les amines tertiaires aromatiques et sur les phénols, par la Société, en actions, pour la fabrication de l'aniline (Brevet 4322).

En réagissant sur les amines tertiaires aromatiques, en présence de perchlorures métalliques, le trichlorure de benzol (ce corps qui se produit à 215 degrés par la réaction du chlore sur le toluol bouillant ou sur le chlorure de benzyle), donne naissance à des amines tertiaires aromatiques, et, en réagissant sur les phénols, il produit des matières colorantes rouges. Elles se distinguent toutes par une grande stabilité à haute température. La meilleure manière de préparer le vert est de faire réagir 2 parties de bichlorure de benzol et 1 partie et demie de chlorure de zinc solide, sur 3 parties de diméthyleaniline, dans un vase émaillé, en remuant, pendant trois heures, à 110 degrés. Lorsque le produit de la réaction est à point, on en retire par un courant de vapeur les matières volatiles étrangères qui s'y trouvent mélangées; puis, au moyen d'une grande quantité d'eau bouillante, on en extrait la matière colorante en précipitant par le chlorure de sodium la solution filtrée.

La matière colorante dissoute dans l'eau ou dans l'alcool peut être employée immédiatement à la teinture ou à l'impression. La méthylediphényleamine donne également avec le trichlorure de benzol une matière colorante verte. Pour modérer la réaction énergique qui se produit quand on emploie de grandes masses de substances, il est utile d'ajouter à la masse de réaction des substances indifférentes, du sel ou des hydrocarbures, par exemple.

Les phénols. tels que le phénol, le naphtol et la résorcine, donnent des matières colorantes jaunes, quand on les chauffe avec du trichlorure de benzol; celles que l'on obtient avec le phénol et avec le naphtol se comportent comme l'aurine; celles que l'on obtient avec la résorcine, comme la fluorescéine. Comme celle-ci, elles donnent avec le brome des produits de substitution orangés et rouges. Pour préparer la matière colorante de la résorcine, on chauffe 6 parties de résorcine avec 5 parties de trichlorure de benzol, dans un vase émaillé, à 100-120 degrés, et on fait bouillir le produit de la réaction, pour le pu-

rifier, avec de l'eau. Ainsi préparé et purifié, c'est un corps qui ressemble à la fluorescéine, qui est soluble dans l'alcool et dans les alcalis étendus, et dont la solution alcaline, étendue d'eau, légèrement fluorescente, teint directement en jaune le coton et la soie. Quand on traite une solution de ce corps dans l'acide acétique glacial par une solution de brome dans l'acide acétique glacial, et qu'on verse ce mélange dans l'eau, il se sépare un produit bromé qui, purifié en solution alcaline, d'après le procédé connu, employé pour la fabrication de l'éosine, donne une matière colorante très-semblable à cette dernière.

Nous avons déjà dit que le groupe de matières colorantes, revendiqué par ce brevet, appartient, comme les fuchsines, les aurines et les phtaléines, à la série des méthanes à phényle de substitution et présente à cet égard un intérêt scientifique particulier; mais même la valeur technique de ces matières colorantes est relativement considérable, d'autant plus que le nombre des matières vertes utilisables est excessivement restreint. Le « vert à l'iode, » matière colorante dérivée du goudron de houille, et qui a été longtemps employée, était cher et peu solide. Cette combinaison de rosaniline triméthylée avec 2 molécules d'iodure de méthyle était chère et peu solide; elle fut bientôt remplacée par le « vert de méthyle, » qui est moins cher et aussi beau, mais qui ne résiste pas au lavage. On l'obtient en faisant réagir le chlorure de méthyle sur une solution alcaline de violet de méthyle dans l'alcool méthylique, à 90 degrés, sous une pression de 6 atmosphères environ; le violet de méthyle qui entre dans cette réaction s'obtient par oxydation de la diméthyleaniline. Il n'est pas surprenant qu'une matière colorante qui, comme le vert malachite de ce brevet, a beaucoup de feu et de solidité, et qui se produit à meilleur marché que le violet de méthyle, se propage facilement et rapidement. On a fait de nombreux essais pour obtenir cette matière colorante autrement que par le procédé breveté; et, en effet, on produit maintenant ce corps par un procédé un peu modifié (comme je l'ai expliqué en commençant), c'est-à-dire en faisant réagir, pendant plusieurs heures, de la benzaldéhyde sur la diméthyleaniline à 70 degrés, également en présence de chlorure de zinc; la leucobase qui se produit d'abord se transforme en vert par l'oxydation. Ce corps se trouve dans le commerce sous le nom de *vert solide à l'essence d'amandes amères*, etc.

Procédé pour préparer le sulfacide des matières colorantes vertes qui se forment par la réaction du trichlorure de benzol ou trichlorure de benzol chloré sur les amines tertiaires, aromatiques, en présence de chlorures métalliques. Société par actions pour la fabrication des couleurs d'aniline à Berlin (Brevet 6714).

Les matières colorantes que cette maison livre au commerce sous le nom de *vert malachite* dérivent de la diméthyleaniline et de la méthylediphénylamine. D'après le procédé précédemment decrit; ce sont des sels doubles de zinc d'une base incolore; neutres, ils donnent des solutions vertes; acides, jaunes. Quand on les chauffe avec un excès d'acide sulfurique concentré, il se produit des sulfacides qui, comme les sulfacides du bleu d'aniline, peuvent être employés pour la teinture et pour l'impression. Pour préparer industriellement ces sulfacides, on introduit la base elle-même ou son chlorure, ou un sel de cette base, à l'état sec, dans 90 parties d'acide sulfurique concentré ou dans une quantité correspondante d'acide sulfurique fumant, on remue constamment jusqu'à ce que la réaction se soit accomplie, puis on chauffe jusqu'à ce qu'un échantillon de la masse, dissous dans l'eau froide, ne donne plus de précipité par les alcalis.

On verse ensuite la masse qui a subi la réaction dans un grand excès d'eau froide, on neutralise par la chaux, on filtre pour séparer le sulfate de chaux précipité; puis, en laissant refroidir la liqueur filtrée, de même qu'en soumettant à une nouvelle évaporation, on obtient tout le sulfosel de chaux qui s'est formé. Ce sulfosel est facilement soluble dans l'eau bouillante et donne, en présence d'acides faibles, une coloration verte intense.

Ces sulfosels donnent des couleurs qui résistent aux acides et au savon, et dont les nuances sont même plus intenses que celles de la matière colorante primitive.

Production de matières colorantes par la réaction du trichlorure de benzol chloré sur les monamines tertiaires aromatiques et sur le phénol. Société par actions pour la fabrication de l'aniline, à Berlin (Brevet 4988. Addition au brevet 4322).

On produit aussi des matières colorantes, d'après le procédé expliqué plus haut, au moyen des produits de substitution chlorés du trichlorure de benzol.

Transformation du tétraméthylediamidotriphénylemethane en un sulfacide, et sa transformation par des agents d'oxydation en une matière colorante verte; par Bindschedler et Busch. Brevet 10410.)

Pour préparer le méthane, qui est le corps initial, on fait réagir, d'après les indications données par O. Fischer sur ce sujet, 40 parties d'essence d'amandes amères et 100 parties de chlorure de zinc solide sur 100 parties de diméthyleaniline, en chauffant au bain-marie. Quand l'odorat n'accuse plus l'essence d'amandes amères, on rend le mélange alcalin par la lessive de soude, et l'on chasse, par introduction de vapeur d'eau, les substances volatiles qui ne sont pas entrées en réaction. De la masse refroidie, on extrait le tétraméthylediamidotriphénylemethane à l'état de pureté, en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Pour former le sulfacide, on traite 100 parties de ce tétraméthylediamidotriphénylemethane par 500 parties d'acide sulfurique anglais, en chauffant au bain-marie, jusqu'à ce qu'un échantillon de la masse forme une solution claire avec de l'eau alcaline. On porte alors la masse fondue dans de l'eau, on neutralise par la lessive de soude, on acidule cette solution par l'acide acétique et on l'oxyde en y délayant 75 parties de peroxyde de plomb pour 100 parties de méthane. On rassemble sur un filtre le précipité qui s'est formé, on neutralise par la lessive de soude étendue, on filtre à chaud, puis on évapore jusqu'à ce que la solution donne en se refroidissant le sel de soude du sulfacide oxydé.

Par addition d'acide chlorhydrique, on extrait de ce sel l'acide libre qui peut être employé à la teinture, tel quel ou en combinaison avec une base quelconque.

Le procédé qui vient d'être décrit conduit à des matières colorantes, identiques peut-être avec celles du brevet 6,714, car le tétraméthylediamidotriphénylemethane n'est pas autre chose que la leucobase du vert malachite, laquelle apparemment, comme le montre ce procédé, n'a pas perdu, même par l'action de l'acide sulfurique, la faculté de donner du vert malachite par oxydation. Cependant, il serait possible qu'un cas délicat d'isomérie existât entre ces matières colorantes et celles du brevet 6,714, car les groupes (SO^2OH) pourraient être placés un peu autrement dans la leucobase que dans le vert.

Procédé pour préparer des matières colorantes vertes, en traitant les sulfodérivés de la dibenzyleaniline, de la dibenzyletoluidine et de la benzylediphénylеamine par les agents oxydants; F. de la Lande (Brevet 9569).

On emploie, comme corps initial, pour la préparation de ces matières colorantes, des sulfodérivés solubles et insolubles. Pour préparer les sulfodérivés insolubles, on fait réagir, pendant deux à trois heures, entre 150 et 170 degrés, 30 à 40 parties d'acide sulfurique, de densité 1.834, sur 10 parties de dibenzyleaniline, ou sur la combinaison de toluidine correspondante, ou sur la benzylediphénylеamine; lorsqu'un échantillon de la masse se dissout complètement dans la lessive alcaline, on porte le tout dans l'eau, on élimine l'excès d'acide sulfurique par lavage à l'eau; on dissout le précipité dans la lessive de soude, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Pour préparer les sulfodérivés solubles, on traite les sulfacides insolubles ainsi obtenus par 2 à 4 fois leur poids d'acide sulfurique fumant, à 140-160 degrés, ou bien on part immédiatement des amines sus-nommées et on les traite par 4 à 6 fois leurs poids d'acide sulfurique fumant.

Pour préparer les matières colorantes au moyen des sulfacides insolubles, on traite la solution aqueuse de leurs sels de soude, qui sont produits au moyen de 10 parties de l'amine correspondante, par une solution de 2 à 3 parties de bichromate dans l'eau et

l'acide acétique, d'abord à froid, puis, en chauffant, à 60-100 degrés. La matière colorante est alors précipitée par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure de sodium, mélangée avec 2 à 3 parties d'acétate de sodium et desséchée.

Pour produire la matière colorante au moyen des dérivés solubles, on commence par éliminer l'excès d'acide sulfurique des sulfacides obtenus par le procédé déjà décrit, en neutralisant avec du lait de chaux, on filtre et on traite également la solution du sulfosel de chaux par une solution aqueuse de bichromate de potasse (3 à 4 parties pour 10 parties d'amine) et d'acide acétique en excès. On termine la réaction en chauffant le liquide entre 60 et 100 degrés, on neutralise par la lessive de soude et on précipite la matière colorante par addition de chlorure de baryum; on filtre et dissout le précipité dans une lessive bouillante de carbonate de soude; l'évaporation de cette liqueur fournit le produit commercial. On peut aussi produire ces matières colorantes immédiatement sur les tissus à colorer, en traitant d'abord ces tissus par des mordants oxydants convenables, puis en les traitant par les sulfacides.

Indépendamment du bichromate de potassium, les sels de cuivre ou le permanganate de potassium peuvent servir à la formation des matières colorantes au moyen des sulfacides. Toutes les matières colorantes ainsi produites sont des acides solubles dans l'eau et dont les sels alcalins n'ont que des nuances faibles. On les emploie comme bain de teinture, mais on produit aussi la coloration par traitement au bain acide; on teint aussi immédiatement au bain acide. Les couleurs que l'on obtient sont généralement des nuances vertes, tirant plus ou moins sur le bleu.

Procédé pour préparer des matières colorantes par la réaction des quinones chlorées sur les monamines secondaires, tertiaires et aromatiques; Meister, Lucius et Brüning (Brevet 8251).

On obtient, par ce procédé, des matières colorantes violettes, bleues et vertes.

Pour préparer les premières matières colorantes violettes, on se sert surtout des bases monométhylées et diméthylées de la série du benzol. La quinone chlorée est l'anile chloré brut que l'on obtient, d'après les prescriptions de Græbe (1), en faisant réagir le phénol, le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique; il se compose principalement de trichloroquinone et de tétrachloroquinone. Pour exécuter ce procédé, on fait réagir longtemps, à 60-70 degrés, sur deux parties de diméthyleaniline, une partie d'anile chloré, que l'on introduit peu à peu; il y a dégagement d'acide chlorhydrique et il se forme une masse qui a l'éclat du cuivre. Pour enlever la diméthyleaniline qui reste en excès, on fait bouillir cette masse avec de l'eau, on la dissout ensuite dans trois fois son poids d'esprit de vin, et on précipite par addition d'eau la matière colorante pure. Desséchée et broyée, elle constitue une poudre d'un éclat métallique; cette matière, dissoute dans l'alcool, teint en violet la laine et la soie. En la traitant par l'acide sulfurique, on peut l'obtenir aussi sous une forme soluble dans l'eau.

Les bases tertiaires donnent, par ce procédé, une matière colorante bleue; on en obtient une, par exemple, en faisant réagir longtemps une partie d'anile chloré sur deux parties de méthylediphényleamine au bain-marie. Enfin, lorsque la masse est devenue visqueuse, on chauffe à 120-130 degrés jusqu'à ce qu'elle puisse être pulvérisée, ce que l'on reconnaît sur une prise d'essai. De la masse fondue, qui est d'un bel éclat de cuivre, on extrait, par plusieurs lavages à l'acide sulfurique concentré, la méthylediphényleamine encore inaltérée. On dissout ensuite la masse dans dix fois son poids d'alcool; et de la solution filtrée on précipite, par addition d'eau, la matière colorante bleue. La poudre desséchée est violette; cette matière, en solution alcoolique, teindrait la soie et la laine en un bleu plus pur même que celui qu'on obtient au moyen de la triphénylerosaniline.

Des couleurs vertes se forment par la réaction de l'anile chloré sur la diphényleamine et ses homologues. Si, par exemple, on fait réagir peu à peu, à 60-80 degrés en remuant, une partie d'anile chloré sur trois parties de benzylediphényleamine, il se produit une masse noir violet, friable après refroidissement. On la dissout, pour séparer le vert qui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 1.

s'est formé, dans 50 parties d'alcool, on filtre et on précipite la matière colorante par addition de 2.5 parties d'eau et de 1 partie d'acide chlorhydrique de densité 1.2. Desséchée et pulvérisée, elle est vert foncé. Elle se dissout en vert dans l'alcool; cependant les résultats que l'on obtient avec cette solution ne sont pas satisfaisants; il est donc utile de préparer les sulfosels de la matière en question; on peut obtenir, selon le degré de réaction de l'acide sulfurique, un vert qui n'est soluble que dans les alcalis ou un vert soluble seulement dans l'eau.

D'après des communications de Greiff(1), le corps violet provenant de la diméthyleaniline constitue une matière colorante d'une grande pureté, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique; le bleu obtenu au moyen de la méthylediphényleaniline serait également d'une grande beauté. Comme la quinone conduit aux mêmes réactions que l'anile chloré, Greiff admet que ce n'est pas le chlore, mais l'oxygène de la quinone qui agit comme déshydrogénant, et que la molécule de matière colorante est constituée par le résidu de la quinone avec deux résidus d'amine.

Procédé pour l'oxydation des leucobases et de leurs sulfacides au moyen de quinone chlorée.
Société par actions des fabriques de couleurs de Hœchst (Brevet 11412).

D'après ce procédé, on arrive, en employant, comme agents d'oxydation, des quinones chlorées, ou les leucobases de la rosaniline, ainsi que les leucobases qui se produisent au moyen des aldéhydes ou des chlorures d'acides et des monamines primaires, secondaires et tertiaires, à des matières colorantes vertes et rouges.

Les matières colorantes vertes se produisent lors de l'oxydation des derivés méthylés, éthylés, phénylés et benzylés du diamidotriphényleméthane et de ses homologues; on les obtient soit par oxydation des méthanes à hydrocarbure de substitution, soit par oxydation des méthanes sans substitution et de leur homologues, soit enfin par oxydation des dérivés du diamidotriphényleméthane et de ses homologues, qui se produisent par la réaction des monamines aromatiques, secondaires et tertiaires sur la benzaldéhyde, la toluylealdéhyde, la salicylealdéhyde, etc. Pour préparer par ce procédé la matière colorante dérivée du tétraméthylediamidotriphényleméthane, on chauffe un mélange de deux parties de diméthyleaniline, d'une partie de benzaldéhyde et d'une partie de chlorure de zinc solide, jusqu'à ce que l'odeur de benzaldéhyde ait disparu; ensuite on extrait, avec de l'eau, le chlorure de zinc, de la masse, et l'on fait réagir longtemps, à 50-60 degrés, sur la base ainsi obtenue, une quantité de chlorure d'anile dont le poids peut varier entre la moitié ou la totalité de celui de cette base. En traitant par la lessive de potasse concentrée la masse primitivement incolore, maintenant brillante et bronzée, on met la base en liberté; on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on la purifie par le chlorure de sodium et le chlorure de zinc, et l'on prépare pour le commerce le chlorure double de zinc et de cette base. Il est vraisemblablement identique avec le vert malachite. Si l'on remplace la diméthyleaniline de ce procédé par la monométhyleaniline, il en résulte un vert plus bleu. Le remplacement de la benzaldéhyde par l'aldéhyde toluylique ou l'aldéhyde salicylique donne des nuances plus jaunes. Quand on emploie des dérivés phénylés ou benzylés du diamidotriphényleméthane, il se produit des matières colorantes qui ne sont solubles que dans l'alcool; traitées par l'acide sulfurique, elles donnent des sulfacides colorés, solubles dans l'eau.

On obtient des matières colorantes rouges au moyen des leucanilines qui se trouvent en quantités considérables dans la masse fondue résultant de la préparation de la rosaniline; à cet effet, on mélange de la leucaniline avec de l'anile chloré (de la moitié à la totalité du poids de la leucaniline), on laisse le mélange longtemps en digestion avec de la lessive de soude, on le fait bouillir, on dissout ensuite la base de rosaniline qui s'est séparée, on précipite par le chlorure de sodium et on fait cristalliser. On transformera de la même manière les sulfacides de leucaniline en sulfacides de rosaniline.

Les matières colorantes vertes de ce brevet doivent apparemment être considérées comme

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1879, p. 1610.

des dérivés du vert malachite; cependant il est surprenant que, dans la réaction de l'anile chloré sur la leucobase du vert malachite, issue de la diméthyleaniline et de la benzaldéhyde, l'anile chloré n'agisse que par oxydation et n'agisse pas en même temps par substitution. A vrai dire, l'anile chloré paraît exercer aussi une action oxydante sur les leucobases des matières fondues produites par la préparation de la fuchsine.

Innovations dans la production des matières colorantes, au moyen des quinones chlorées. Société par actions des fabriques de couleurs de Hœchst (Brevet 11811). Addition au brevet 8251.)

Il est facile de donner aux matières colorantes, solubles dans l'alcool, du procédé précédent une forme soluble dans l'eau. On extrait, par ébullition avec de la lessive de soude, la base qui se trouve dans la masse formée par la réaction de l'anile chloré et de la diméthyleaniline; on la dissout dans l'acide chlorhydrique après l'avoir lavée par l'eau; on la précipite de cette dissolution par le chlorure de sodium, et on la purifie en la faisant cristalliser à plusieurs reprises. On transforme de même en combinaisons solubles dans l'eau les différentes autres bases monométhylées et diméthylées, ainsi que les monoéthylées et les diéthylées, dont la couleur varie du violet rouge au violet bleu.

Procédé pour préparer des couleurs rouges, violettes et vertes, en faisant réagir de la chloropicrine sur les amines aromatiques; par M. Salzmann et F. Krüger (Brevet 12096).

On arrive, par ce procédé, à former un mélange de couleurs rouges, solubles dans l'eau, et de couleurs violettes, solubles dans l'esprit de vin, en chauffant, par exemple, un mélange de 60 parties d'aniline avec 15 parties de chloropicrine, pendant une heure, à 100-210 degrés. 70 parties de diméthyleamine avec 20 parties de benzaldéhyde et 30 parties de chloropicrine donnent un mélange analogue, consistant principalement en couleurs violettes et en couleurs vertes, que l'on sépare de leur solution acétique par précipitation fractionnée. De la masse fondue, on extrait les couleurs rouges par ébullition avec de l'eau, les violettes par ébullition avec de l'esprit de vin.

Il ne semble pas que, jusqu'à présent, on sache rien sur la constitution et sur le détail des propriétés de ces corps. Ils doivent apparemment être considérés, à l'instar des couleurs d'aniline, comme des produits d'oxydation et de condensation. La benzaldéhyde et la chloropicrine agissent probablement, en partie, comme déshydratants, sur l'amine, et servent en partie à relier les résidus d'amines.

Procédé pour préparer des matières colorantes en faisant réagir le nitrobenzol ou le nitrotoluol sur un mélange d'aniline ou de ses homologues et de chlorures métalliques doubles; par A. Herran et A. Chaudé (Brevet 7991).

Le procédé repose sur cette observation, qu'une matière colorante insoluble se produit quand on mélange de l'aniline avec du chlorure double d'aluminium et de magnésium, ou de fer et de manganèse, ou avec tout autre chlorure double, de composition analogue, et qu'on traite ce mélange à haute température par le nitrobenzol. Les chlorures doubles suivants sont désignés comme convenant à cette opération :

Chlorure double d'aluminium et de magnésium,
— — manganèse,
— — zinc,
— — sodium,
— — calcium,
— — et de fer au maximum.
Chlorure double de fer au minimum et au maximum,
— — et de manganèse,
— — et de magnésium,
— — et de calcium.

Si, d'après ce brevet, on mélange 2 parties d'aniline avec 1 partie ou 1 partie et 1/2 de chlorure de zinc et d'aluminium, en chauffant jusqu'au voisinage du point d'ébullition de

l'aniline, qu'ensuite on fasse agir 1 partie $^1/_4$ de nitrobenzol à 150-180 degrés, pendant deux heures, et qu'après refroidissement, on traite la masse par l'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution, il s'en précipite par addition d'eau, une matière colorante bleue, soluble dans les alcalis.

Pour préparer une matière colorante rouge et une grise, on fait agir, sur le mélange de 2 parties de toluidine, 1 partie à 1 partie et $^1/_2$ d'un chlorure double, à une température voisine du point d'ébullition de la toluidine, puis on chauffe à 180 degrés en ajoutant 1 partie $^1/_4$ de nitrobenzol ou 1 partie $^1/_2$ de nitrotoluol, jusqu'à ce que la masse soit devenue pâteuse; en se solidifiant par le refroidissement, elle devient friable et prend un éclat d'or. Quand on la traite par l'eau bouillante, le rouge qui s'est formé forme une solution d'où il peut être séparé à l'état cristallin. Le gris formé en même temps reste, mais il peut être transformé également, par traitement à l'acide sulfurique, en un corps soluble dans l'eau.

On ne sait rien de précis, quant à présent, sur la nature des matières colorantes qui se forment ici. Il ne serait pas impossible que, dans ces réactions, il se formât transitoirement des azo-corps, lesquels, agissant sur les amines présentes, donneraient naissance à des indulines; ces corps, du reste, se forment en grande quantité dans la préparation de la fuchsine, préparation qui rappelle beaucoup l'opération décrite ci-dessus.

Procédé pour la préparation de l'acide eupittonique au moyen du goudron de bois; par R. Gottheil (Brevet 9328).

On distille à nouveau la matière oléagineuse, s'enfonçant dans l'eau, que l'on obtient par la distillation du goudron de bois; on la chauffe avec 25 pour 100 d'alcali en solution à 10 pour 100, et l'on élimine les huiles indifférentes qui ne se dissolvent pas. De la solution alcaline, filtrée à chaud, on sépare, en ajoutant 25 parties de chlorure de sodium pour 100 de lessive, le corps oléagineux qui donne la matière colorante. Il se compose, comme Hofmann l'a montré, du pyrogallate et du méthylepyrogallate de l'éther diméthylique et il se prend, par le refroidissement, à l'état cristallin. Après filtration et pressurage, on traite la masse cristalline, à l'ébullition, en la remuant et en y introduisant de l'air, par cinq fois son volume d'une solution contenant environ 20 pour 100 de carbonate de potasse, — jusqu'à ce que toute la masse soit devenue bleue; on peut aussi, pour séparer le corps qui donne la matière colorante — des sels qui l'accompagnent, neutraliser par un acide la masse soumise à la pression et distiller les huiles séparées ainsi. Le liquide distillé est ensuite chauffé à l'ébullition avec trois fois son volume de solution de carbonate alcalin à 20 pour 100, et ici également on détermine la formation de la matière bleue, par introduction d'air. Pour séparer de l'huile non modifiée la matière colorante, qui est, dans les deux cas, de l'eupittonate alcalin, on dissout cette matière colorante dans une grande quantité d'eau et on filtre. Il reste à séparer l'acide eupittonique de la liqueur filtrée et à le purifier; à cet effet, on le sature d'acide chlorhydrique, on rassemble sur un filtre l'acide eupittonique séparé, on le dissout à chaud dans de la lessive de soude à 5 pour 100, on verse sur le filtre le sel de soude qui se dépose pendant le refroidissement, on lave avec une solution de chlorure de sodium, puis on précipite encore une fois l'acide eupittonique par l'acide chlorhydrique.

En solution acide, la matière colorante obtenue selon ce procédé développé par Graetzel, donne à la fibre animale une coloration orangée; en solution alcaline, une coloration bleue, — violet bleu, quand on emploie le mordant d'étain. Ces couleurs seraient solides. Pour la constitution chimique de ce corps, je renvoie à l'introduction.

PHTALÉINES

Procédé pour préparer des matières colorantes en faisant réagir des hypochlorites sur les phtaléines; par Willm, Bouchardat et Girard (Brevet 2618).

Quand on traite par les hypochlorites alcalins ou alcalino-terreux les combinaisons auxquelles donne naissance la réaction des acides bibasiques sur les phénols et les

diphénols, — c'est-à-dire les phtaléines, les succinéines, les carbonéines, etc., ces combinaisons étant en solution alcaline, — il se produit de nouvelles matières colorantes; si, par exemple, dans une solution de phtaléine (1 kilogramme de phtaléine pour 10 kilogrammes d'eau) avec un léger excès de soude caustique, on fait couler une solution d'hypochlorite de soude et qu'on ajoute ensuite un petit excès d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide carbonique, on perçoit l'odeur de chloroforme, et on voit apparaître un précipité qui, après avoir été filtré et lavé à l'eau, se présente comme une matière colorante chlorée. Les inventeurs la livrent au commerce sous le nom d'*auréosine*. Avec les alcalis, elle donne une solution brune qui, un peu étendue, offre un chatoiement superficiel vert. Étendue davantage, elle paraît rose, avec dichroïsme vert jaunâtre, dans la lumière incidente. Cette solution teint immédiatement la laine, en lui communiquant les mêmes propriétés optiques; pour la teinture proprement dite, on acidule la solution aqueuse d'un sel alcalin de la matière colorante.

Quand on traite l'auréosine par l'acide nitrique étendu bouillant, ou plutôt par un mélange de la moitié de son poids d'azotate de potasse et d'autant d'acide nitrique glacial, à 50-100 degrés, il se produit une nouvelle matière colorante rouge, nommée *rubéosine*, qui, précipitée par addition d'eau de sa solution acétique, filtrée et desséchée, est prête à servir. Pour l'employer à la teinture, il faut en dissoudre une partie en poids, avec $^2/_3$ de partie — en poids — de soude, dans 100 parties d'eau, puis employer cette solution faiblement acidifiée et chaude.

L'auréosine et la rubéosine doivent très-vraisemblablement, elles aussi, être considérées comme des dérivés hydroxylés ou comme des dérivés hydroxylés et en même temps nitrosés de la fluorescéine. Ces matières colorantes ne semblent pas, jusqu'à présent, avoir eu beaucoup de succès dans l'industrie tinctoriale.

COULEURS AZOIQUES

Procédé pour la préparation du sulfosel d'amidoazobenzol et de ses homologues, par Græssler.

(Brevet 4186).

Les sels de l'amidoazobenzol et de ses homologues ont la propriété de se décomposer quand ils se trouvent en solution aqueuse; en outre, ils se volatilisent à une température peu élevée; aussi ne peuvent-ils être employés à la teinture, tandis que, comme Græssler l'a observé, les sulfosels de ces combinaisons, sels qui sont encore des matières colorantes, résistent aux opérations ordinaires de la teinture. Pour les préparer, on fait réagir 3 à 5 parties d'acide sulfurique très-fumant sur une partie de chlorhydrate d'amidoazobenzol, à une température qui ne dépasse pas 90 à 100 degrés. En neutralisant l'excès d'acide, en dissolvant le sulfacide dans un alcali et en évaporant, on obtient les matières colorantes en question, soit sous forme de pâte, soit sous forme de poudre sèche, soluble dans l'eau. Sous le nom d'amidoazobenzol, on comprend le produit de la réaction de l'acide nitreux sur l'aniline. Le diazoamidobenzol, qui est isomère avec l'amidoazobenzol est, au contraire, décomposable par les acides. Le diazoamidobenzol se produit principalement quand on soustrait le premier produit de la réaction entre l'acide nitreux et l'aniline à l'action ultérieure de l'aniline et qu'on l'isole aussitôt que possible, car, en restant plus longtemps en contact avec l'aniline ou avec les sels d'aniline, il se transforme en amidoazobenzol. Ce dernier se forme principalement en premier lieu quand la réaction est énergique et qu'il y a excès d'aniline. Pour satisfaire à cette condition, on fait réagir, sur un mélange de 1 partie — en poids — d'aniline et de 1 partie de chlorhydrate d'aniline, la solution aqueuse de 1 demi-partie de nitrite de sodium, en agitant et en veillant à ce que la température de la réaction ne dépasse pas 50 à 60 degrés. Après avoir constaté, sur un échantillon du mélange, que la formation de l'amidoazobenzol est complète, ce qui a lieu au bout de quelques heures, mais parfois aussi au bout de quelques jours seulement, on ajoute à la masse un excès d'acide chlorhydrique et d'eau, pour dissoudre l'aniline en excès. L'amidoazobenzol se sépare à l'état de chlorhydrate, sous forme

d'une poudre cristalline rosée, violet-bleu. On procède semblablement pour préparer l'amidoazotoluol. Le sulfacide d'amidoazobenzol donne des nuances jaune serin; le sulfacide d'amidoazotoluol, des nuances orangées.

Il y a lieu d'admettre que par le procédé qui vient d'être décrit, on obtient un mélange contenant plusieurs monosulfacides et disulfacides isomères; par conséquent, la matière colorante qui est dans le commerce sous le nom de « Jaune authentique » se composerait d'un mélange de sels de sodium. Du reste, il semble que les sels du monosulfacide prédominent; car, les sels eux-mêmes, ainsi qu'il résulte des indications du brevet relativement à leur purification sont difficilement solubles dans l'eau, ce qui rend peu vraisemblable la présence de disulfacides en quantité considérable. — Les monosulfacides isomères se distingueront entre eux, selon que le groupe (SO^2OH) se trouvera dans le phényle non-amidé, ou dans le phényle amidé de l'amidoazobenzol et aussi selon la position du groupe amidé, ainsi qu'il résulte de la formule suivante pour les deux cas principaux :

$$\begin{array}{l} N - C^6H^4.(SO^2OH) \\ \| \\ N - C^6H^4NH^2 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} N - C^6H^5 \\ \| \\ N - C^6H^3.NH^2.(SO^2OH) \end{array}$$

Les cas d'isomérie peuvent être encore plus variés pour les disulfacides. La préparation de ces disulfacides est devenue récemment le point de départ de la production d'une classe importante, semble-t-il, de matières colorantes. (Tétrazo-corps.)

Procédés pour la préparation des amidoazobenzosulfacides et de leurs homologues; par Fr. Græssler (Brevet 7094). — Addition au brevet 4186.

Le procédé expliqué plus haut est élargi ici en ce sens qu'au lieu de partir de l'amidoazobenzol, on part du sulfacide du diazobenzol, sulfacide que l'on obtient en diazotant l'acide sulfomilique :

$$(C^{16}H^4.NH^2.SO^3H)$$

Si l'on dissout dans l'eau le diazobenzolsulfacide ainsi produit et qu'on y ajoute un excès d'aniline, en remuant par intervalle, l'amidoazobenzolsulfacide se révèle au bout de quelque temps comme produit final. On enlève l'excès d'aniline en traitant par l'acide chlorhydrique, et enfin on précipite le sulfacide lui-même par addition de chlorure de sodium. On arrive, d'une manière analogue, des sulfacides des homologues de l'aniline aux amidodiazocombinaisons correspondantes. Les phénomènes qui se produisent au cours de cette réaction sont expliqués par le schème suivant :

$$\underbrace{N\left\{\begin{array}{l} C^6H^4.SO^2OH \\ H \\ H \end{array}\right.}_{\text{Acide sulfanilique.}} + N \equiv {}^{OH}_{O} = \underbrace{\begin{array}{l} N - C^6H^4.SO^2.O \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ N\text{———————} \end{array}}_{\text{Diazobenzolsulfacide (Anhydride).}} + 2H^2O$$

$$\begin{array}{l} N - C^6H^4.SO^2.O \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ N\text{———————} \end{array} + C^6H^5.NH^2 = \underbrace{\begin{array}{l} N - C^6H^4SO^2.OH \\ \| \\ N - C^6H^4NH^2 \end{array}}_{\text{Amidoazobenzolsulfacide.}}$$

On obtient donc un azodérivé homogène correspondant à l'acide sulfanilique employé, ce qui constitue une différence essentielle par rapport au procédé du brevet principal.

Procédé pour préparer les amidoazobenzolsulfacides et leurs homologues; par Fr. Græssler (Brevet 9384). — Addition au brevet 4186.

L'inventeur explique ici la possibilité d'employer à la préparation de ces acides l'anhydride sulfurique ou le chlorure de l'acide sulfurique : SO^3HCl.

Procédé pour préparer des matières colorantes rouges, brunes et jaunes par la réaction des disulfacides du bêtanaphtol sur les diazocombinaisons; par Meister Lucius et Brüning (Brevet 3229).

Quand on introduit ($SO^2.OH$) dans le bêtanaphtol, il se forme un mélange de sulfacides qui, selon la combinaison ultérieure avec les diazo-corps, conduit à diverses couleurs variant entre le jaune et le rouge.

Partant de ce fait constaté, la maison en question s'est efforcée et apparemment avec succès, de séparer le mélange de sulfacides avant de procéder à leur élaboration ultérieure; elle est arrivée ainsi à produire toute une série de matières colorantes douées de nuances plus vives et plus pures que celles obtenues auparavant quand on mettait en œuvre directement le mélange des acides. Pour préparer et pour séparer les produits désignés sous les noms de R-disulfacides et de G-disulfacides, on chauffe par exemple 10 kilogrammes de bêtanaphtol avec 30 kilogrammes d'acide sulfurique anglais, pendant douze heures à 100-110 degrés, on produit ensuite les sels de sodium de l'acide formé et on les traite à l'état sec par trois ou quatre fois autant d'alcool à 83-90° Tralles. Le G-sel se dissout, tandis que le R-sel reste. Ce dernier fournit alors en combinaison avec le diazo-corps des nuances rouges; le G-sel qui est entré en solution donne au contraire des nuances jaunes; par un mélange convenable de l'un et de l'autre on obtient toutes les gradations intermédiaires.

Pour préparer un rouge ponceau R à l'aide du R-sel on part de la xylidine; on en dissout par exemple $6^{kgr}.5$ dans 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° B. et 100 kilogrammes d'eau, on mélange cette solution avec $4^{kgr}.5$ de nitrite de potassium en refroidissant, puis on ajoute au chlorure de diazoxylol ainsi produit une solution du R-sel du disulfacide dans 20 kilogrammes d'eau et 10 kilogrammes de solution ammoniacale à 10 pour 100; la matière colorante se sépare à l'état de pâte rouge claire. On la purifie en la redissolvant et en la précipitant avec du sel. Elle se trouve dans le commerce sous forme de combinaison de sodium ou de potassium; c'est une poudre rouge claire; cette matière teint la soie et la laine comme la cochenille, et les couleurs ainsi obtenues résistent au lavage ainsi qu'à la lumière.

Si comme corps initial on emploie, au lieu de la xylidine, son dérivé éthylé, l'amido-éthylexylidine, il se produit une matière colorante « le ponceau R R », qui teindrait la soie et la laine en rouge plus vif encore que ne fait la cochenille. Si dans l'opération précédente on emploie la naphtyleamine, il se produit un corps qui se distingue par une grande solidité et par sa couleur Bordeaux. Si l'on diazote l'aniline, 5 parties, et qu'on fasse agir sur cette aniline une solution du sel du G-sulfacide dans 200 parties d'eau et 10 parties de solution d'ammoniaque, on obtient un matière colorante jaune donnant des nuances parfaitement franches et teignant un peu plus rouge que la phosphine.

Si dans l'emploi du G-sel on remplace l'aniline par la naphtyleamine, il se produit un rouge Bordeaux tirant sur le jaune, et enfin, quand on emploie l'amidoéthylexylol avec le G-sel, il se forme un ponceau tirant sur le jaune.

Ce brevet marque un grand progrès dans le domaine des couleurs azoïques. Il a montré pour la première fois que les disulfacides du bêtanaphtol sont essentiellement propres à la production de couleurs franches et vives, et, en outre, l'heureuse observation de la formation de plusieurs disulfacides lors de l'introduction de $SO^2.OH$ dans le naphtol a de nouveau prouvé combien il est important, pour obtenir des nuances vives et pures, de faire entrer dans les réactions — des substances homogènes. La constitution et la formation de ces matières colorantes s'explique complètement par celles de l'amidoazobenzolsulfacide au moyen de l'azobenzolsulfacide et de l'aniline. (Voir brevet 4186, addition.)

Le groupe $\begin{matrix} N - \\ \| \\ N - \end{matrix}$ paraît relié d'une part pour une moitié avec un homologue supérieur du benzol, par l'intermédiaire du résidu du phényle qui est plus pauvre d'un hydrogène, d'autre part, avec un des bêtanaphtolsulfacides, par l'intermédiaire du groupe de la

naphtaline, lequel est plus pauvre d'un hydrogène. Les matières colorantes de cet ordre, celles qui dérivent de la xylidine semblent, d'après les observations que l'on a faites avec elles, pouvoir à tous égards remplacer la cochenille.

Procédé pour préparer des matières colorantes rouges et brunes dérivées de la naphtaline (sulfacides des oxyazonaphtalines;) par la fabrique badoise d'analine et de soude, à Mannheim (Brevet 5411).

Ce procédé repose sur la faculté que possèdent les diazocombinaisons des dérivés des hydrocarbures aromatiques de se combiner avec les amines et les phénols des mêmes hydrocarbures, observation déjà faite par Peter Griess et d'autres et utilisé déjà dans le brevet 3229; on emploie ici des dérivés de naphtaline et non point les dérivés de benzol qui sont ordinairement employés dans cette réaction; c'est au sulfosel de la naphtaline que l'on a recours, car il donne, comme on l'a constaté, des matières colorantes rouges et brunes pratiquement utilisables. Pour produire les sulfosels de la diazonaphtaline possibles selon la théorie indiquée et ceux de ses dérivés, le brevet indique cinq modes opératoires, qui ne diffèrent essentiellement que par le choix des diverses substances soumises à la réaction susdite.

D'après le premier procédé, on introduit une solution du chlorure de diazonaphtaline, préparée au moyen de chlorhydrate de naphtyleamine et de nitrite de sodium, dans une solution alcaline froide et étendue de naphtol, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Le liquide, qui doit être maintenu alcalin jusqu'à la fin de la réaction, est alors faiblement acidulé; on le filtre, la réaction qui se produit alors peut être exprimée par le schêma suivant :

$$C^{10}H^7N = NCl + C^{10}H^7OK = C^{10}H^7N = NC^{10}H^6OH + KCl.$$

Le précipité lavé et désséché est transformé en sulfacide par chauffage au bain-marie avec 2 parties d'acide sulfurique fumant tenant 80 pour 100 d'anydride.

L'excès d'acide sulfurique est ensuite éliminé par addition de lait de chaux; on produit le sel de sodium du sulfacide et on sépare ce sel, sous forme solide, en évaporant la solution.

D'après un second procédé, on traite le chlorure de diazonaphtaline non plus par le naphtol, mais immédiatement par le naphtolsulfacide. Ici également la réaction s'accomplit en solution alcaline; on obtient l'oxyazonaphtaline-sulfosel de soude en acidulant et en filtrant la solution à la fin comme précédemment.

D'après un troisième procédé, on peut partir du sulfacide de la naphtyleamine, le diazoter, puis combiner avec le naphtol.

Le produit final qui se produit ici présente des différences de solubilité dépendant du naphtylamine-sulfacide employé à sa préparation. Le résultat le plus pratique a été fourni par la combinaison du bêtanaphtol avec le naphtylamine-sulfacide que l'on obtient en traitant la nitronaphtaline par l'acide sulfurique fumant et en réduisant ensuite par le fer. Dans cette opération, il se forme toujours un mélange d'un sulfacide facilement soluble avec un sulfacide difficilement soluble; on peut séparer ce dernier en concentrant la solution et en ajoutant de l'acide chlorhydrique. On obtient cette modification difficilement soluble du naphtylamine-sulfacide, surtout en faisant réagir 3 parties d'acide sulfurique contenant 80 pour 100 d'anhydride sur 1 partie en poids de naphtylamine à 70-80 degrés; on sépare cette modification de la modification facilement soluble formée simultanément, en introduisant le mélange dans 20 parties d'eau. Les couleurs azoïques que donnent le deux acides avec le naphtol présentent les différences de solubilité correspondant aux sulfacides primitifs.

Un quatrième procédé revient à combiner le diazonaphtaline-sulfacide non plus avec le naphtol, mais avec le naphtolsulfacide. La réaction s'accomplit conformément en schêma suivant :

$$C^{10}H^{6}\left\{\begin{matrix}N\\SO^{3}\end{matrix}\right\}N + C^{10}H^{6}(SO^{3}Na)ONa = C^{10}H^{6}(SO^{3}Na)N = NC^{10}H^{5}(SO^{3}Na)OH$$

Cette matière colorante se distingue essentiellement de celles qui ont été traitées précédemment, en ce que les groupes de sulfacides sont distribués dans les deux groupes de naphtyle.

Dans un cinquième procédé, enfin, c'est, au lieu de naphtol, la dioxynaphtaline que l'on combine avec les sulfacides de la diazo-naphtaline.

Quand dans le quatrième procédé on fait réagir le naphtol-disulfacide sur le diazonaphtaline-sulfacide, il se produit des couleurs azoïques à trois ($SO^{2}OH$) à la vérité très-facilement solubles dans l'eau, mais qui, par l'effet de leur grande teneur en oxygène, ont perdu de leur solidité et de leur pouvoir tinctorial. Abstraction faite des combinaisons de ces azo-corps avec les trisulfacides et de cette circonstance que l'on n'emploie pas ici séparément les disulfacides isomères du bètanaphtol, les matières colorantes produites d'après ce brevet concordent essentiellement avec celles des brevets 3229 et 7217.

Procédé pour produire des matières colorantes par la réaction des disulfacides du bêtanaphtol sur les diazo-combinaisons du phénol, des naphtol et de leurs éthers; par Meister Lucius et Brüning à Hœchst-sur-le-Rhin. (Brevet 7217, addition au brevet 3229).

Le procédé expliqué dans le brevet 3229 est élargi dans cette addition en ce que, au lieu des diazo-combinaisons du benzol et de ses homologues, on emploie les diazo-combinaisons des phénols de la série du benzol, et de leurs éthers méthylique et éthylique, ainsi que les diazo-combinaisons des naphtols et des éthers méthylique et éthylique correspondants. On arrive à ces diazo-combinaisons en réduisant les nitrophénols correspondants par l'acide stannique et l'acide chlorhydrique et en diazotant les amidophénols. Pour former la matière colorante, on remplace, dans le procédé du brevet principal, l'aniline, la xylidine, etc., par les amidophénols ou par les amidonaphtols et leurs éthers. Exemple : dans une solution d'amidophénol (7 kilogrammes, 2 dans 12 kilogrammes d'acide chlorydrique à 20° B. et 100 kilogrammes d'eau), on verse du nitrite de soude ($4^{kgr}.5$) en refroidissant, puis on mélange la solution de chlorure de diazophénéthol ainsi produite avec une solution de 20 kilogrammes de sel du disulfacide dans 200 kilogrammes d'eau et 10 kilogrammes de solution d'ammoniaque à 10 pour 100. Par dissolution et précipitation au moyen de chlorure de sodium, on obtînt ces matières colorantes à l'état pur; les diazophénols donnent des nuances jaune-rouge, les diazophénols-éthers des nuances variant du rouge au rouge-bleu, et les diazoamphtoléthers des nuances variant du violet-rouge au violet.

Procédé pour préparer des couleurs rouges et jaunes au moyen des diazo-combinaisons de la nitraniline; Z. Roussin et F. Poirrier (Brevet 6715).

Pour produire ce que l'on appelle le « *rouge de naphtion* » d'après ce procédé, on ajoute à la solution aqueuse d'un équivalent de la diazo-combinaison, telle qu'elle se produit quand on diazote la nitraniline obtenue d'après le procédé de Hoffmann, un équivalent de l'acide naphtionique dissous dans un excès de soude, puis on précipite par le chlorure de sodium la matière colorante qui s'est ainsi formée. La combinaison de sodium doit naturellement être transformée en d'autres combinaisons métalliques. Par acide naphtionique, on entend ici l'amidonaphtosulfacide (de Piria).

Pour produire les matières colorantes jaune orangé, on fait réagir sur le diazo-dérivé de la nitraniline la solution alcaline d'alphanaphtol ou de bêtanaphtol et l'on obtient ainsi une matière colorante insoluble dans l'eau, mais que l'on peut cependant dissoudre en la traitant par l'acide sulfurique concentré à 150 degrés. On obtient immédiatement cette combinaison soluble en mélangeant, avec le diazo-corps de la nitralinine en solution aqueuse, non plus le naphtol, mais son sulfacide qui se produit par la réaction de l'acide sulfurique à 150 degrés sur le naphtol.

Quand on emploie une solution alcaline de phénol, il se produit d'après ce procédé une

matière colorante jaune. De même, quand au lieu du phénol c'est le sulfacide qui réagit; dans ce cas, le produit de réaction est plus soluble. Quand on remplace le phénol par la résorcine, il se produit un corps d'un plus grand pouvoir tinctorial.

La diphényleamine produit également avec le diazo-corps de la nitraniline une matière colorante jaune. On arrive à des produits analogues quand, dans la réaction susdite on emploie, au lieu du diazo-dérivé de nitraniline, les dérivés correspondants de nitronaphtyleamine, de nitrotoluidine et de nitroxylidine. La production du rouge de naphtion, au moyen du nitroazobenzol et de l'acide amidobenzolsulfurique, conduit à la formule de constitution :

$$\left.\begin{array}{l} N - C^6H^4.NO^2 \\ \parallel \\ N - C^{10}H^5.NH^2.SO^2.OH \end{array}\right\} \text{Nitrobenzol-azonaphtylamidesulfacide.}$$

La matière colorante orangée obtenue au moyen du nitroazobenzol et de l'alphanaphtolsulfacide ou du bêtanaphtosulfacide se présente comme un :

$$\left.\begin{array}{l} N - C^6H^4NO^2 \\ \parallel \\ N - C^{10}H^5.OH.SO^2OH \end{array}\right\} \text{Nitrobenzol-azonaphtalineoxysulfacide;}$$

et enfin la matière colorante jaune obtenue au moyen de la nitroazobenzolamine et de la diphényleamine, comme une :

$$\left.\begin{array}{l} N - C^6H^4.NO^2 \\ \parallel \\ N - C^6H^4.NH.C^6H^5 \end{array}\right\} \text{Nitrobenzol-azodiphényleamine.}$$

INDIGO

Préparation de dérivés de l'acide orthonitrocinnamique, des homologues et produits de substitution de ces dérivés et leur transformation en bleu d'indigo et matières colorantes de la même famille; par A. Bæyer (brevet 11857).

Le procédé repose sur des observations d'après lesquelles le bleu d'indigo et ses dérivés colorants possèdent un groupement atomique que l'on obtient en remplaçant dans la molécule de benzol 1 atome d'hydrogène par une chaîne latérale formée de 2 atomes de carbone et en remplaçant 1 second atome d'hydrogène, lequel se trouve dans la position *ortho*, par de l'azote. L'acide orthonitrocinnamique possède un groupement atomique correspondant à celui-là, et identique peut-être. Certains dérivés de ces acides, tels que notamment l'acide orthonitrophénylpropiolique et l'acide orthonitrophényloxacrilique, soumis à l'action d'agents réducteurs alcalins (pour ce dernier acide, il suffit de chauffer) produisent les transformations en bleu d'indigo. Si dans les dérivés de l'acide orthonitrocinnamique qui réagissent ici on remplace 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène par des nitro-groupes ou par des méthyle-groupes halogénés, la réaction s'accomplit essentiellement comme avec les dérivés sans substitution, mais avec formation de matières colorantes qui dérivent du bleu d'indigo par la substition correspondante. Le premier dérivé de l'acide orthonitrocinnamique, dérivé essentiel pour la formation du bleu d'indigo, le dibromure de cet acide s'obtient par la réaction de brome gazeux ou liquide en excès sur l'acide orthonitrocinnamique. Le brome dans la mollécule de cet acide peut agir par substitution. La composition de la combinaison qui se produit est exprimée schématiquement par la formule

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ (C^2H^2Br^2) \end{array} \right\} CO^2H$$

L'opération suivante consiste à transformer ce dit bromure en monobromure en traitant la solution alcoolique du premier par la potasse; cette transformation s'accomplit à chaud; quand on emploie 2 molécules d'hydrate de potassium, il se sépare 1 molécule de bromure de potassium, 1 molécule d'eau et il se forme la combinaison :

$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} (C^2HBr) \\ NO^2 \end{array} \right\} CO^2K \Big\}$ Orthonitromonobromocinnamate de potassium.

Quand, au lieu de 2 molécules, on fait réagir 3 molécules d'hydrate de potassium, 2 molécules de brome sortent en combinaison avec de l'hydrogène, il se forme 2 molécules de bromure de potassium, 2 molécules d'eau et l'orthonitrophénylepropiolate de potassium :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ C^2CO^2K \end{array} \right.$$

Quand on chauffe la solution aqueuse de l'acide de ce sel avec des carbonates alcalins, en présence d'agents faiblement réducteurs, tels que du sucre de raisin ou du sucre de lait, on voit au bout de peu de temps du bleu d'indigo se séparer en cristaux. Mais il peut se former de même du bleu d'indigo quand on fait bouillir ledit bromure de l'acide orthonitrocinnamique avec du carbonate de potassium, et surtout quand on ajoute des agents réducteurs. L'acide propiolique, on le voit, n'apparaîtra ici que comme un produit transitoire.

On arrive aussi à l'indigo en partant de l'acide orthonitrophénylechlorolactique; il faut le chauffer; on passe par l'acide oxaccylique correspondant. On obtient cet acide chlorolactique en saturant de chlore une solution d'acide orthonitrocinnamique dans le carbonate de potassium.

On peut représenter de la manière suivante la réaction qui se produit alors :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} NO^2 \\ (C^2H^2)CO^2H \end{array} + ClOH = C^6H^4 \begin{array}{l} NO^2 \\ (C^2H^3ClO) \end{array} CO^2H$$

Après avoir acidulé la solution, on peut en extraire par l'éther l'acide orthonitrophénylechlorolactique, et, en distillant l'éther, on obtient l'acide sous forme soluble. Quand on traite la solution alcoolique de cet acide par l'hydrate de potassium, à chaud (2 molécules pour 1 d'acide), il se sépare du chlorure de potassium et de l'eau, et il se forme de l'orthonitrophényleoxaurylate de potassium qui, comme je l'ai déjà dit, lorsqu'on le chauffe à 100 degrés, soit sec, soit en solution dans l'acide acétique glacial, abandonne. avec dégagement de gaz, du bleu d'indigo à l'état cristallin.

Innovations dans le procédé pour la préparation des matériaux de la fabrication de l'indigo artificiel, et procédé pour produire cette matière colorante directement sur la fibre; par A. Baeyer (Brevet 11858). Addition 11857.

Ce brevet annonce que l'on peut passer de l'orthonitro-essence d'amandes amères à l'acide orthonitrocinnamique en suivant exactement les mêmes procédés que ceux menant de l'essence d'amandes amères à l'acide cinnamique. On mentionne également un procédé d'après lequel il est possible de développer l'indigo immédiatement sur la fibre à colorer, en imbibant cette fibre d'un mélange d'acide orthonitrophénylepropiolique, de sucre de lait ou de sucre de raisin et de solution de soude, et en chauffant ou vaporisant ensuite. Au lieu de ce mélange, on peut employer, dans ce procédé, l'acide orthonitrophényle-oxacrylique seul.

Préparation du bleu d'indigo artificiel et des matières colorantes de la même famille, au moyen de l'acide orthonitrocinnamique, de ses homologues et de ses produits de substitution (Brevet 12601). Deuxième addition au brevet 11857.

D'après le procédé ici décrit, pour transformer en bleu d'indigo l'acide orthonitrophénylepropiolique obtenu au moyen de l'acide orthonitrocinnamique, on le dissout dans l'acide sulfurique concentré et froid, et on traite cette solution par le sulfate de fer; de l'acide carbonique et de l'oxygène sortent de l'acide propiolique.

Lorsque l'acide orthonitrocinnamique lui-même est dissous dans l'acide sulfurique concentré, un corps de la même famille que l'indigo se sépare après un long repos à froid. Quand on chauffe à 50 degrés, ce corps se dépose au bout de quelques heures.

Des procédés pour la formation de l'indigo décrits plus haut, celui qui est exposé dans la première addition semble avoir le plus de chances de réussite industrielle, parce que la production de la matière colorante dans la fibre et sur la fibre offre des avantages considérables pour la teinture à la cuve et surtout pour l'impression; la concurrence de l'indigo artificiel avec l'indigo naturel permettrait d'obtenir des nuances plus pures, et, à l'aide des dérivés de substitution, des nuances plus variées. Ce seraient là, provisoirement, du moins, les avantages qui rendraient possible cette concurrence. Quant aux frais de production, pourra-t-on les abaisser suffisamment pour que le produit artificiel refoule complètement la matière colorante naturelle, malgré tout ce qu'il y a de compliqué dans la série des opérations conduisant du toluol à la benzaldéhyde, à l'acide orthonitrocinnamique et à l'acide propiolique correspondant, enfin, à l'indigo? C'est ce que l'avenir nous apprendra.

BLEU DE MÉTHYLÈNE ET MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ANTHRAQUINONE

La fabrique badoise d'aniline et de soude, de Mannheim (brevet 1886), prépare des couleurs de diméthyleaniline ou d'autres monamines aromatiques tertiaires, en utilisant la réaction, observée d'abord par Charles Lauth, entre l'hydrogène sulfuré et les solutions étendues de diamines aromatiques, en présence d'agents oxydants. Le point de départ est la diméthyleaniline, qu'il est facile de transformer en son amido-dérivé correspondant; on commence par produire à froid le chlorhydrate de nitrosodiméthyleaniline, en faisant réagir le nitrite de potassium, en présence de l'acide chlorhydrique et de l'eau, sur la diméthyleaniline à froid, et l'on transforme ce chlorhydrate en amidodiméthyleaniline, d'après les méthodes de réduction connues, soit par le fer, l'étain ou le zinc finement divisé, soit par l'hydrogène sulfuré, ce dernier procédé étant celui que l'expérience a démontré être le plus convenable. A cet eflet, on introduit de l'hydrogène sulfuré dans la solution aqueuse du chlorhydrate de nitrosodiméthyleaniline, additionnée encore d'acide chlorhydrique; on fait passer le courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur soit complètement décolorée. Pour produire la manière colorante, on additionne de solution de perchlorure de fer en léger excès la solution de chlorhydrate d'amidodiméthyleaniline ainsi obtenue, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ait complètement disparu. Du reste, on peut aussi renverser la série des opérations, c'est-à-dire oxyder d'abord l'amidodiméthyleaniline, puis réduire ce produit d'oxydation, instable par lui-même, en employant un très-léger excès d'hydrogène sulfuré. Toutefois, le premier procédé serait d'une exécution plus facile. La matière colorante bleue ayant été produite d'une manière ou de l'autre, on la sépare complètement en y versant du chlorure de sodium ou une solution de chlorure de zinc, puis on filtre et on lave pour séparer de la matière colorante le précipité insoluble qui s'est produit en même temps. Au moyen du chlorure de sodium et du chlorure de zinc, on sépare de nouveau la matière colorante de la liqueur filtrée et l'on jette sur le filtre pour séparer la combinaison double du chlorure de zinc et de la matière colorante.

Le mérite technique de ce procédé, comparé à celui de Lauth, consiste en ce que la paraphénylènediamine, qui était employée par cet expérimentateur et qu'on ne pouvait se procurer qu'avec difficulté, est remplacée par la *paraphénylènediamine* diméthylée (amidodiméthyleaniline), facile à trouver, et, en outre, en ce que l'amine substituée dans le méthyle, au lieu de donner le violet de Lauth, conduit au bleu, techniquement plus précieux. La matière colorante qui se trouve dans le commerce sous le nom de *bleu de méthylène*, a rapidement conquis la vogue, surtout pour l'impression sur indiennes. Indépendamment de la teneur en soufre, qui caractérise cette matière colorante, la connaissance de sa composition empirique n'est pas suffisante pour que l'on puisse se prononcer avec certitude sur sa composition.

Procédé pour préparer des couleurs rouges, violettes et bleues, au moyen de la monodiamidoanthraquinone ou de la monodinitroanthraquinone; par Przibram et Comp. (Brevet 6526).

Ce procédé se divise en deux phases qui consistent, l'une à produire les amidoanthra-

quinones, et l'autre à les transformer en matières colorantes. Pour la première, on fait réagir dans un récipient en fer, clos, sur un mélange bouillant de 100 kilogrammes de nitroanthraquinone, avec 200 kilogrammes d'eau et 300 kilogrammes de chlorhydrate d'ammoniaque, de la poussière de zinc ou un autre métal dégageant de l'hydrogène, jusqu'à ce que toute la nitroanthraquinone se soit transformée en le produit amidé. Les vapeurs ammoniacales qui se dégagent se rendent, par un tuyau adapté au couvercle, dans un vase à absorption rempli d'eau froide. Lorsque la réaction est terminée, on fait passer la solution d'amidoanthraquinone sur un filtre convenable; on traite de nouveau le résidu, jusqu'à épuisement complet, par l'eau ammoniacale et le zinc. On sépare l'amidoanthraquinone, de la solution filtrée, en y faisant passer un courant d'air.

On peut également produire l'amidation en chauffant sous pression la nitrocombinaison avec une solution d'ammoniaque très-concentrée. Pour cela, on fait réagir sur environ 100 kilogrammes de nitroanthraquinone, 300 kilogrammes d'eau ammoniacale, dans un récipient en fer, clos, pendant plusieurs heures, et en chauffant jusqu'à ce que la pression atteigne 3 ou 4 atmosphères.

Pour préparer la matière colorante, on fait réagir, sur 10 kilogrammes de monoanthraquinone ou de diamidoanthraquinone, 50 kilogrammes environ d'acide sulfurique à 40 pour 100 d'anhydride, jusqu'à transformation complète des amido-produits; on verse ensuite la masse dans l'eau, on l'additionne de chlorure de sodium, et, après refroidissement, on sépare le précipité par filtration.

On ne sait rien sur les résultats techniques fournis par ces matières colorantes.

Brevets divers.

Procédé pour récupérer l'arsenic des résidus de la fabrication de la fuchsine;
Par A. Leonhardt. (Brevet 3216.)

L'appareil décrit ici se compose essentiellement d'un foyer voûté par en dessous, auquel se rattachent d'abord une grille plate et une chambre d'évaporation. Toutes deux sont recouvertes d'une voûte concave et léchées par la flamme venant d'en haut. Cet appareil est combiné pour permettre la récupération de l'acide arsénieux des résidus solides, ainsi que des résidus liquides; on emploie dans le foyer, comme combustible, les résidus solides, imprégnés de matière résineuse.

Dans le second four (construit en forme de four à réverbère), s'accomplit le grillage et la sublimation du résidu provenant de la chaudière d'évaporation installée en arrière. Si la réduction était trop forte et qu'il se formât de l'arsenic métallique, on pourrait faire arriver de l'air à volonté, pour oxyder à coup sûr l'acide arsénieux qui se volatilise trop rapidement. Dans le reste du chemin que parcourent les gaz formés au contact du feu et se rendant à la chaudière d'évaporation, chemin le long duquel se déposent les résidus liquides, arsénifères, ces gaz se refroidissent suffisamment pour déposer, à l'intérieur des conduits qui débouchent dans la cheminée, tout leur acide arsénieux avec la vapeur d'eau qui se condense. Le travail est continu, jusqu'à ce que la cuve de grillage qui se rattache au foyer soit remplie de résidu solide.

On a lieu de craindre que, même si l'on réussit, d'après ce procédé, à empêcher l'acide arsénieux de passer dans l'atmosphère, des quantités plus ou moins considérables de combinaisons arséniées, organiques, volatiles, non brûlées, se dégageant particulièrement de la chaudière d'évaporation et peut-être aussi de la chaudière de grillage, traversent, sans se condenser, les conduits qui leur sont destinés et n'arrivent par la cheminée, en plein air; et, bien qu'au point de vue technique, la perte d'arsenic provenant de cette eau soit faible, elle suffit cependant pour provoquer de sérieuses objections relatives à l'hygiène des lieux situés dans le périmètre de ces établissements.

Procédé pour préparer les diazocombinaisons aromatiques, en employant les cristaux des chambres de plomb; par Pabst et Girard (Brevet 6034).

Au lieu d'employer, pour *dinitroser*, l'acide nitreux qui sert ordinairement à cet usage,

on emploierait ici les cristaux des chambres de plomb, l'acide nitrosulfurique SO^2,OH, NO^2 ou le chlorure de nitroxyle NO^2Cl, c'est-à-dire les combinaisons qui se forment pendant la réaction de l'acide nitrosulfurique sur le chlorure de sodium. Mais on peut recourir aussi aux combinaisons correspondantes formées par le brome, l'acide acétique ou l'acide nitrique; on les obtient en distillant des mélanges pulvérisés des cristaux des chambres de plomb avec les chlorures, bromures, acétates ou nitrates de sodium, au bain-marie, et en condensant dans un mélange réfrigérant les vapeurs qui se dégagent alors.

Pour opérer la *dinitrosation* elle-même, on dissout, par exemple, de la toluidine dans l'acide acétique ou le benzol, et, en refroidissant cette solution avec de la glace, on y fait arriver les vapeurs du chlorure de nitroxyle. Il faut alors séparer le produit de la réaction soit avec de l'eau, soit avec une solution de chlorure de sodium. Pour diazoter les amidosulfacides, on peut en chauffer la solution alcoolique directement avec les cristaux des chambres de plomb. Il est douteux qu'il y ait grand avantage à employer cette solution, au lieu de la solution de nitrite de sodium employée ordinairement pour opérer cette réaction.

Procédé pour préparer les nitrosulfacides de l'alphanaphtol et particulièrement pour préparer le dinitronaphtolsulfacide; par la fabrique badoise d'aniline et de soude (Brevet 10785).

Le procédé repose sur cette observation, que les naphtols dans lesquels sont entrés au moins trois groupes d'acide sulfurique, quand on les traite par l'acide nitrique, n'échangent que 2 groupes d'acide sulfurique contre des nitro-groupes et conduisent à un acide naphtolsulfurique dinitré, qui est soluble dans l'eau et qui peut être employé comme matière colorante jaune. Pour exécuter cette opération, on recommande, par exemple, de faire réagir, sur 10 kilogrammes d'alphanapthol, 20 kilogrammes d'acide sulfurique fumant, contenant 25 pour 100 d'anhydride, à 40-50 degrés, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, traitée par l'eau, ne laisse plus déposer de naphtol inaltéré. Ensuite, on fait réagir, en agitant constamment pendant quatre heures, 18 kilogrammes d'acide sulfurique fumant contenant 70 pour 100 d'anhydride, à 40-50 degrés également, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, après avoir été nitrosée, donne un produit complètement soluble dans l'eau. Lorsque le résultat est atteint, on dilue avec de l'eau le sulfacide obtenu jusqu'à ce qu'il occupe un volume de 100 litres, et on y mélange peu à peu 25 kilogrammes d'acide nitrique, de densité 1.38, jusqu'à ce que la chaleur de réaction se produisant ainsi ne dépasse pas 50 degrés. Lorsque la réaction est terminée, du dinitronaphtolmonosulfacide se prépare à l'état cristallin pendant le refroidissement du mélange devenu jaune. Les dinitronaphtolsulfacides contenant une plus grande quantité de $SO^2.OH$ restent en solution. Ce qui est essentiel, pour que la *nitrosation* s'effectue convenablement, c'est qu'elle s'opère uniformément et au-dessous de 100 degrés. D'autre part, il faut éviter aussi la formation de produits intermédiaires, teignant mal, qui se produisent quand on emploie trop peu d'acide nitrique ou de l'acide nitrique trop chaud.

Pour séparer et pour purifier le dinitrosulfacide formé pendant cette réaction, on sépare de la lessive-mère le dinitronaphtolmonosulfacide qui s'est formé à l'état cristallin dans l'eau, et, s'il s'agit d'un sel facilement soluble, on en prépare les combinaisons avec l'ammonium ou le sodium. La lessive séparée de l'acide primitivement cristallin est saturée par la chaux; on filtre pour séparer le sulfate de chaux. A la solution des nitrosulfosels de chaux qui subsistent encore, on ajoute du carbonate de potassium, de sodium ou d'ammonium, et l'on sépare ainsi la chaux de cette solution, en formant le nitronaphtosulfosel alcalin correspondant; on peut obtenir ce sel en évaporant la solution.

RECHERCHES SUR LA CONQUINAMINE (1)

Par M. A.-C. Oudemans (Jr.).

Il y a un peu plus d'un an, la composition et les propriétés de la quinamine ont été de ma part l'objet de quelques recherches, dont on peut voir les résultats dans les *Versl. en Meded. d. Kon. Akad. v. Wetensch.*, 2e série, t. XII, p. 257 et suiv., ainsi que dans les *Archives néerlandaises*, t. XIII, p. 356 et suiv.

Au cours de mon travail, la faible quantité du précieux alcaloïde que j'avais eue à ma disposition s'était tellement réduite, — en partie par les sacrifices inévitables qu'entraînent les analyses élémentaires, et en partie par la décomposition et l'altération progressive de la matière sous l'influence des acides, — qu'il me fallut négliger beaucoup de points que j'aurais volontiers abordés. On comprendra donc la satisfaction que j'éprouvai lorsque l'occasion me fut offerte de traiter une quantité plus considérable de quinétum de Darjeeling et d'y puiser les matériaux de nouvelles études.

Grâce à la bienveillante intervention de M. le docteur J.-E. de Vry, le Gouvernement anglais voulut bien mettre libéralement à ma disposition 20 livres de quinétum préparé à Darjeeling, et me fournir ainsi le moyen de continuer mes recherches sur la quinamine.

Je repris donc, pour extraire la quinamine du mélange des alcaloïdes, la voie que j'avais suivie antérieurement. Mais, en traitant les dernières eaux-mères, d'où avaient été éloignés les alcaloïdes mieux connus du quinquina (quinine, quinidine, cinchonine et cinchonidine), je me trouvai en présence de l'alcaloïde récemment découvert par M. Hesse, la conquinamine, et je pus successivement en recueillir une assez grande quantité pour me sentir tenté d'étudier ce corps de plus près, spécialement en ce qui concernait son pouvoir rotatoire spécifique à l'état libre et à l'état de combinaison. Ce qui m'a surtout déterminé à entreprendre ce travail, c'est la considération que, pour d'autres chimistes engagés dans l'étude des éléments du quinquina, il serait probablement difficile de se procurer ce très-rare alcaloïde en quantité aussi notable, et que par conséquent je ne devais pas laisser échapper cette occasion imprévue d'en tracer l'histoire chimique avec quelques détails.

MÉTHODE SUIVIE POUR EXTRAIRE LA CONQUINAMINE ET LA QUINAMINE DU QUINÉTUM DE DARJEELING

Dans mes *Recherches sur la quinamine*, j'ai communiqué les résultats que j'avais obtenus au sujet de la composition du quinétum de Darjeeling, et j'ai décrit la manière dont la quinamine avait été retirée de ce mélange d'alcaloides.

Le traitement d'environ 9 kilogrammes de matière brute a été effectué par une méthode essentiellement la même que celle dont j'avais fait usage dans mon premier travail, sauf une petite modification, qui m'a permis d'isoler à peu près $^1/_2$ pour 100 d'un alcaloïde que j'avais vainement cherché antérieurement, à savoir la quinidine (conquinine de M. Hesse).

Après que la solution chlorhydrique neutre du mélange d'alcaloïdes eut été privée, au moyen du tartrate de potassium et de sodium, de la quinine et de la cinchonidine, j'ajoutai au liquide filtré un excès de soude, puis le précipité produit fut recueilli sur le filtre et, comme précédemment, bouilli à plusieurs reprises avec de l'alcool à 50 pour 100. La partie non dissoute (consistant principalement en cinchonidine) ayant été séparée par la filtration, les liquides laissèrent déposer en se refroidissant un mélange d'alcaloides, que j'appellerai (*A*) et que plus tard je reconnus être composé de cinchonine, de quinamine et d'un peu de conquinamine.

(1) Extrait des *Archives néerlandaises*, t. XV.

Lorsque l'eau-mère (*B*), séparée de ces alcaloïdes et abandonnée à elle-même pendant une couple de jours, ne fournit plus de dépôt cristallin, elle fut neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique, évaporée quelque temps à basse température pour chasser une partie de l'alcool, puis additionnée successivement de petites quantités d'une solution de rhodanure de potassium. Au premier moment il en résultait un trouble, mais qui disparaisssait par l'agitation du liquide. Au bout de quelques heures, des cristaux de rhodanhydrate de quinidine se déposaient peu à peu sur le fond et les parois du vase ; au fond du vase s'amassait en outre un liquide sirupeux brun, d'où se séparaient lentement de nouveaux cristaux du rhodanhydrate en question, et dont le reste était formé en majeure partie de combinaisons rhodanhydriques de un ou plusieurs alcaloïdes amorphes. En même temps, le liquide surnageant s'éclaircissait et se décolorait de plus en plus. L'addition de rhodanure de potassium fut continuée jusqu'à ce qu'il ne se séparât plus qu'une masse sirupeuse, sans aucune trace de cristaux.

Les cristaux ainsi obtenus étaient faciles à purifier par un lavage avec de l'alcool étendu, suivi d'une nouvelle cristallisation. Quant à leur nature, je m'en suis assuré en isolant l'alcaloïde de sa combinaison rhodanhydrique : il offrait tous les caractères de la quinidine. Le quinétum ne renferme qu'une faible proportion de cet alcaloïde. Par la méthode indiquée, je n'ai pu en recueillir que $^1/_2$ pour 100.

Au sujet de la préparation des alcaloïdes plus rares, la quinamine et la conquinamine, j'ai, en ce qui concerne le premier, peu de chose à ajouter à mes communications antérieures. Le produit brut ci-dessus désigné par (*A*), et qui est formé essentiellement de cinchonine, de quinamine et de conquinamine, se traite le mieux en l'épuisant par l'éther, séparant ainsi les deux derniers de ces alcaloïdes de la plus grande partie de la cinchonine, soumettant la solution éthérée à la distillation, et redissolvant le résidu dans l'alcool concentré et chaud. Durant le refroidissement, de la quinamine se dépose en longues aiguilles blanches, qui peuvent être purifiées par une nouvelle cristallisation. Dans les eaux-mères alcooliques s'accumulent peu à peu les petites quantités de cinchonine et de conquinamine qui altèrent la pureté de la quinamine, de sorte que l'évaporation du liquide finit par donner de nouveau un mélange des trois bases susdites. En s'aidant d'une loupe, on peut facilement les distinguer l'une de l'autre : la quinamine, en effet, se présente toujours en masse composée de fines aiguilles soyeuses ; la conquinamine, déposée au sein de liqueurs alcooliques faibles, forme des cristaux assez volumineux, qu'un examen superficiel pourrait faire regarder comme tétragonaux et où l'on croirait reconnaître les combinaisons $\infty P \infty . P$, mais qui, en réalité, appartiennent au système triclinique ; la cinchonine, enfin, affecte la forme de cristaux beaucoup plus petits et plus minces, mais nettement limités et assez composés. Par le traitement à l'éther, ce mélange se laisse de nouveau séparer en cinchonine, d'une part, et en un mélange de quinamine et conquinamine, d'autre part.

Etant donné un mélange de ces deux bases, dans lequel prédomine la conquinamine, le seul moyen que je connusse d'abord pour isoler cette dernière à l'état de pureté consistait à dissoudre la masse entière dans de l'alcool à 60 pour 100 (en poids), à laisser le liquide s'évaporer lentement, à sécher le mélange cristallin recueilli après un long repos, et à séparer les aiguilles déliées de la quinamine, à l'aide d'un tamis métallique, des cristaux plus gros et plus longs de la conquinamine, lesquels pouvaient alors être aisément débarrassés, par une nouvelle cristallisation dans de l'alcool à 70 pour 100, d'un peu de quinamine adhérente. Peut-être ce moyen mérite-t-il *encore* d'être recommandé, quand il s'agit de séparer *beaucoup* de conquinamine de relativement *peu* de quinamine. Plus tard, j'ai trouvé qu'on peut assez facilement purifier la conquinamine, lorsqu'elle n'est mêlée que d'une proportion relativement faible de quinamine, en dissolvant le produit brut jusqu'à saturation dans l'acide nitrique étendu ($^1/_{10}$) chaud, et laissant refroidir la dissolution. Le nitrate de conquinamine (1), qui est beaucoup moins soluble que le nitrate de

(1) A 15° centigrades, 1 partie de conquinamine se dissout dans 76 parties d'eau, et 1 partie de nitrate de quinamine dans 16,6 parties d'eau.

quinamine, se sépare le premier, sous la forme de cristaux durs appartenant au système rhombique et faciles à distinguer des agrégats cristallins plus lâches du nitrate de quinamine. Une autre méthode, qui vaut encore mieux, consiste à transformer les deux alcaloïdes en oxalates, et à séparer ceux-ci par la cristallisation dans l'eau. L'oxalate de conquinamine cristallise très-bien de solutions saturées à chaud, et ne se dissout à la température ordinaire que dans 83 parties d'eau, tandis que l'oxalate de quinamine est au contraire très-soluble et, d'après mes observations au moins, ne cristallise pas.

Les bromhydrates des deux bases se laissent également séparer l'un de l'autre par la cristallisation.

Par la première des trois méthodes en question, j'ai réussi à retirer la conquinamine de son mélange avec une quantité beaucoup plus considérable d'alcaloïde amorphe, même lorsque cela était impraticable par une autre voie. Le mélange des nitrates laissait déposer peu à peu un liquide sirupeux épais, et en même temps de petits cristaux grenus, qu'on débarrassait aisément des nitrates des alcaloïdes amorphes à l'aide d'un lavage avec de l'alcool à 50 pour 100.

Une seconde source, beaucoup plus riche, pour l'obtention de la conquinamine se trouve dans les eaux-mères d'où la quinidine a été retirée, de la manière ci-dessus décrite, à l'état de rhodanure. Ces eaux étant réunies au dépôt, dissous dans l'alcool étendu, des rhodanures des alcaloïdes amorphes, puis additionnées d'un léger excès de soude, il se forme un précipité, qui se pelotonne rapidement quand on l'agite avec une baguette de verre, et qui consiste essentiellement en alcaloïdes amorphes, avec une faible proportion de conquinamine et une trace de quinamine. Lorsque cette matière amorphe poisseuse est vigoureusement malaxée sous l'eau, pour lui enlever autant que possible la soude libre, puis laissée longtemps en contact avec de l'alcool à 40-45 pour 100, les alcaloïdes amorphes se dissolvent lentement, et on obtient peu à peu un dépôt cristallin, parfois même un squelette cristallin montrant encore distinctement la forme de la masse amorphe originelle, lequel dépôt consiste en conquinamine avec peu ou point de quinamine. Le liquide, séparé de la masse cristalline et exposé à l'évaporation spontanée dans un verre cylindrique à ouverture étroite, dépose peu à peu sur les parois du vase de jolis cristaux de conquinamine, parfois assez volumineux. Après une longue attente, on les voit naître aussi dans les couches oléagineuses, — formées par les alcaloïdes amorphes et contenant probablement encore de l'alcool et de l'eau, — qui finissent par se séparer de la solution de plus en plus privée d'alcool.

C'est surtout aux mélanges ainsi obtenus, et relativement riches en conquinamine, que s'applique avec plein succès le mode de séparation ci-dessus décrit, fondé sur la cristallisation des oxalates ou des nitrates. Il ne convient pas d'avoir recours, dans la préparation des nitrates, à la décoloration par le charbon animal, car, au lieu d'être utile, cet agent exerce une action très-nuisible. Après avoir été chauffées avec du charbon animal, les solutions du nitrate sont colorées en jaune beaucoup plus foncé qu'avant cette opération : probablement, sous l'influence de l'oxygène condensé dans le charbon, il se produit une altération chimique, ayant pour résultat la formation d'un alcaloïde amorphe jaunâtre.

C'est ici le lieu de rectifier une erreur dans laquelle je suis tombé lors de mes premières recherches et observations au sujet de la quinamine. Dans mes *Recherches* (1) j'ai décrit les cristaux de la quinamine comme tétragonaux. A ce moment, je ne connaissais pas encore l'existence de la *conquinamine* et je croyais que la *quinamine*, quoique ne se présentant habituellement qu'en petits cristaux capillaires, pourrait bien donner, en se déposant lentement, des individus plus grands et à forme cristalline distincte. Plus tard, lorsque je lus la communication de M. Hesse dans les *Berichte der Chemie Gesellsch.* (année X, p. 2157 et suiv.), je commençai à soupçonner que les cristaux (en apparence) tétragonaux que j'avais observés pouvaient appartenir aussi à la conquinamine, et je fis part de cette conjecture dans la note au bas de la page 265 de mon Mémoire. Ce qui me restait alors

(1) *Versl. en Meded. d. K. A. v. W.*, 2e sér., t. XII, p. 265.

de l'alcaloïde était toutefois insuffisant pour trancher la question, de sorte que provisoirement je continuai à regarder mes grands cristaux comme de la quinamine, d'autant plus qu'en faisant cristalliser la matière dans l'alcool étendu, j'obtenais des petits cristaux fibreux, qui ressemblaient beaucoup à cet alcaloïde.

Aujourd'hui que j'ai appris à connaître le mode de cristallisation propre à chacune des deux bases, je ne doute plus que les cristaux attribués précédemment à la quinamine n'aient appartenu à la conquinamine. Je n'ai jamais vu cristalliser la quinamine pure autrement que sous la forme de longues aiguilles, où l'on ne pouvait pas distinguer un type déterminé.

Pour ce qui concerne la préparation de la conquinamine pure à l'aide du nitrate, elle est extrêmement simple. Il faut dissoudre le sel dans de l'eau tiède, précipiter la solution par la soude, abandonner le précipité à lui-même jusqu'à ce qu'il soit devenu cristallin, recueillir alors l'alcaloïde sur le filtre de Bunsen, le laver avec soin, et enfin, après l'avoir séché, le faire cristalliser dans l'alcool à 80 pour 100. De cette manière on l'obtient facilement de couleur blanche, tandis que si l'on emploie de l'alcool plus faible, une matière colorante jaune reste obstinément attachée à la base.

Le produit en conquinamine et en quinamine, retiré de la masse de quinétum mise en traitement, fut relativement faible. En tout, j'obtins des 9 kilogrammes de matière brute 110 grammes de quinamine, c'est-à-dire 1.2 pour 100, et 22 grammes de conquinamine, c'est-à-dire 0,24 pour 100. Antérieurement, j'avais extrait de 600 grammes de quinétum de Darjeeling environ 20 grammes de quinamine (3,3 pour 100). Il semble résulter de là que la proportion de quinamine dans le quinétum peut varier assez notablement.

PROPRIÉTÉS ET COMPOSITION DE LA CONQUINAMINE

Ainsi qu'il a déjà été dit plus haut, la conquinamine, dissoute dans de l'alcool plus ou moins concentré, cristallise dans le système triclinique, mais parfois elle affecte des formes qui, au premier abord, semblent appartenir au système tétragonal. Le degré de concentration de l'alcool a une grande influence sur la forme des cristaux qui s'en séparent, soit lors du refroidissement, soit à la suite de l'évaporation spontanée.

La conquinamine se dissout facilement dans l'alcool concentré, l'éther, le benzol et le chloroforme, moins bien dans le sulfure de carbone. Des trois premiers de ces agents dissolvants, ainsi que du sulfure de carbone, elle se sépare, lors du refroidissement d'une solution concentrée chaude, ou lors de l'évaporation spontanée d'une solution saturée à la température ordinaire, sous la forme de cristaux nets; l'évaporation des solutions obtenues avec le chloroforme ne donne que des cristaux confus, en agrégats mamelonnés.

Dans l'alcool faible, l'alcaloïde est beaucoup moins soluble que dans l'alcool concentré; quand de l'esprit de vin à 50 pour 100 est saturé à chaud, il abandonne la plus grande partie de la base en se refroidissant, et de même la conquinamine se dépose très-vite, sous la forme de longues aiguilles cristallines, lorsqu'à une solution dans l'alcool concentré, saturée à froid, on ajoute environ un égal volume d'eau.

A l'appui de ces assertions, je citerai les chiffres suivants concernant la solubilité de la conquinamine dans l'alcool concentré et l'alcool étendu :

100 parties d'alcool à 91 pour 100 dissolvent à 19° centigrades : 13p.5 de conquinamine.
100 parties d'alcool à 41 pour 100 dissolvent à 18° centigrades : 0p.38 de conquinamine.

Dans l'éther, la conquinamine est beaucoup plus soluble que la quinamine. Tandis que 100 parties d'éther ne dissolvent à 15° centigrades que 2p.06 de quinamine, il s'y dissout 13p.5 de conquinamine. La dissolution est surtout facile avec le benzol, dont 100 parties dissolvent 24p.4 de conquinamine ($t = 18°$). Dans le sulfure de carbone la proportion dissoute est relativement faible, à savoir, de 6p.05 seulement pour 100 parties de CS^2 à 18° centigrades.

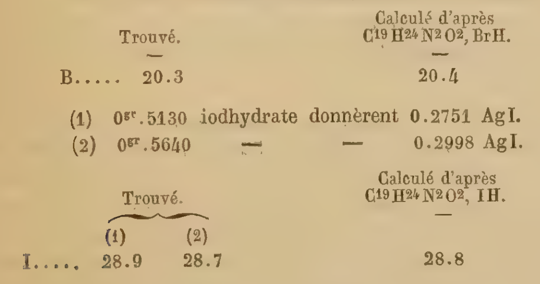
La conquinamine se dissout très-peu dans l'eau. Une solution d'un sel de conquinamine,

lors même qu'elle ne contient que $^1/_{4000}$ de la base, se trouble encore par l'addition de la soude et laisse déposer à la longue des cristaux excessivements fins.

A l'égard du point de fusion de la conquinamine, mes observations concordent parfaitement avec celles de M. Hesse. Ainsi que lui, j'ai trouvé ce point à 123° centigrades. La masse fondue se prend par le refroidissement en un verre transparent, sans la moindre trace de cristallisation.

Pour ce qui regarde la composition de la conquinamine, les résultats de mes recherches confirment entièrement la formule donnée par M. Hesse $C^{19}H^{24}N^2O^2$ (1).

Les analyses du bromhydrate et de l'iodhydrate, sels dont les cristaux sont anhydres, fournirent les nombres suivants :



0gr.5640 de bromhydrate donnèrent 0.2650 AgBr.

	Trouvé.	Calculé d'après $C^{19}H^{24}N^2O^2$, BrH.
B.....	20.3	20.4

(1) 0gr.5130 iodhydrate donnèrent 0.2751 AgI.
(2) 0gr.5640 — — 0.2998 AgI.

	Trouvé. (1)	Trouvé. (2)	Calculé d'après $C^{19}H^{24}N^2O^2$, IH.
I.....	28.9	28.7	28.8

RÉACTIONS DE LA CONQUINAMINE.

Suivant M. Hesse, les solutions des sels de conquinamine sont affectées par le chlorure aurique tout comme les solutions des sels de quinamine. On obtient d'abord un précipité jaunâtre, au-dessus duquel le liquide prend bientôt une couleur pourpre. L'acide platinichlorhydrique, au dire de M. Hesse, déterminerait seulement dans les solutions *concentrées* un précipité de chloroplatinate de conquinamine. D'après mes expériences, la conquinamine se comporte à l'égard du réactif en question de la même manière que la quinamine. Dans une solution neutre de chlorhydrate de conquinamine on obtient, par une solution de $PtCl^6H^2$ privée autant que possible d'acide libre, un précipité amorphe jaune, qui, une fois lavé à l'eau, n'est que peu soluble dans ce liquide. L'erreur de M. Hesse provient sans doute de ce qu'il a mêlé $PtCl^6H^2$ à une solution *acide* du sel de conquinamine.

L'isomérie de la conquinamine et de la quinamine, ainsi que la grande analogie de ces deux bases sous le rapport du caractère chimique, m'avaient fait présumer qu'avec un mélange d'acide sulfurique, de même qu'avec le peroxyde de chlore en présence d'un excès d'acide sulfurique, la conquinamine donnerait lieu aux mêmes phénomènes que la quinamine. Je n'ai pas été trompé dans cette attente, car les réactions caractéristiques indiquées précédemment pour la seconde de ces deux bases (1) sont aussi applicables à

(1) *Archiv. néerl.*, t. XIII.

l'alcaloïde isomère avec elle. Il m'a semblé seulement que la conquinamine était un peu plus stable, et que, dissoute dans une grande quantité d'acide sulfurique, elle résistait plus longtemps à l'action du peroxyde de chlore, qui la colorait plus lentement en bleu.

SELS DE CONQUINAMINE.

Le seul sel cristallisable de conquinamine que mentionne M. Hesse est l'iodhydrate. Autant que me le permettait la quantité de matière dont je disposais, j'ai tâché de préparer quelques autres sels de la nouvelle base du quinquina et d'en déterminer les propriétés physiques. En général, les sels de la conquinamine paraissent cristalliser plus facilement et être aussi plus stables que ceux de la quinamine.

Le *sulfate* $2(C^{19}H^{24}N^2O^2), SO^4H^2 + x\,aq$ est très-soluble dans l'eau. Je n'ai pas réussi à

(1) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. X, p. 2158.

l'obtenir en cristaux bien distincts. La solution aqueuse, lentement évaporée, se desséchait en une masse amorphe gommeuse, dans laquelle on distinguait cà et là des parties cristallines. Quand on ajoutait un peu d'alcool absolu à la solution aqueuse très-concentrée du sel, le mélange se prenait en une masse cristalline radiée, composée d'un tissu de petites aiguilles très-déliées. Le dosage de l'eau de cristallisation n'a pas été effectué.

Le *chlorhydrate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, $HCl + x\,aq$ se dissout aussi très-facilement dans l'eau, et se dessèche en une masse gommeuse, où l'on ne découvre aucune trace de cristallisation. Il est aussi très-soluble dans l'alcool.

Le *bromhydrate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, HBr cristallise au contraire très-bien, par le refroidissement d'une solution saturée à chaud; ses cristaux sont anhydres et de forme monoclinique.

L'*iodhydrate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, HI a été obtenu de sa solution aqueuse sous la forme de lamelles anhydres, ne laissant reconnaître reconnaître aucune forme cristalline distincte. Il se dissout à 16° centigrades dans 106 parties d'eau. Dans l'alcool et dans l'eau bouillante il est beaucoup plus soluble.

Le *nitrate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, HNO^3 m'a donné, par cristallisation lente au sein de l'alcool, des cristaux très-bien conformés, appartenant au système rhombique et présentant la combinaison oP.P. Tant de l'eau que de l'alcool il se sépare à l'état de cristaux anhydres.

A 15° centigrades le sel se dissout dans 76p.1 d'eau. L'alcool et l'eau chaude le dissolvent beaucoup plus facilement. M. H. Kœhler a bien voulu effectuer, avec l'appareil qu'il a récemment décrit (1), une détermination de la solubilité dans l'eau à 100° centigrades. Le résultat a été que 1 partie du sel se dissolvait dans 8p.1 d'eau.

Le *chlorate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, $HClO^3$ cristallise dans l'eau et dans l'alcool sous la forme d'aiguilles monoclines, qui sont anhydres. Le sel se dissout dans 104 parties d'eau à 16° centigrades, plus facilement dans l'eau bouillante. Dans l'alcool absolu froid il n'est pas non plus très-soluble ; du moins il a été impossible de déterminer le P. R. S. d'une solution qui ne renfermait que 0gr,4 de sel sur 20 centimètres cubes d'alcool absolu, parce qu'une grande partie du sel s'en séparait à l'état cristallin lors du refroidissement.

Le *perchlorate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, $HClO^4$ cristallise d'une solution aqueuse chaude sous la forme de longues aiguilles anhydres. Par l'évaporation lente d'une solution alcoolique j'ai obtenu des cristaux plus réguliers, courts et épais, qui étaient également anhydres, appartenaient au système monoclinique.

Le sel se dissout dans 396 parties d'eau à 16° centigrades. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant.

Le *chloroplatinate* 2 ($C^{19}H^{24}N^2O^2$, HCl), $PtCl^4 + 3\,H^2O$, obtenu par l'addition d'une solution d'acide platini-chlorhydrique à une solution de chlorhydrate neutre de conquinamine se présente sous la forme d'un précipité amorphe jaune orangé, qui, après avoir été lavé à l'eau, est peu soluble dans ce liquide, quoiqu'il le soit pourtant, à ce qu'il me semble, un peu plus que le sel quinaminique correspondant.

La combinaison séchée à l'air est passablement stable et peut impunément être chauffée à 115° centigrades. Au contact de l'eau, par contre, elle se décompose peu à peu, en prenant, tout comme le chloroplatinate de quinamine, une couleur rose. Un papier imbibé d'une solution faible de sel devient bleu en séchant.

Le *formiate* $C^{19}H^{24}N^2O^2$, CH^2O^2 se dépose de ses dissolutions aqueuses ou alcooliques sous la forme de cristaux monoclines anhydres.

Pour déterminer la composition du sel, j'en ai précipité un certain poids par la soude caustique, puis l'alcaloïde mis en liberté a été lavé, séché et pesé. J'ai trouvé ainsi 87.0 pour 100 d'alcaloïde ; la formule du sel anhydre exige une teneur de 87.1 pour 100.

A 100° centigrades le sel éprouve une légère perte de poids, due au dégagement d'un peu d'acide formique. Il est plus stable à cette température que l'acétate.

---

(1) Fresenius. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XVIII, p. 239.

Le formiate de conquinamine se dissout à 15° centigrades dans 10p.77 d'eau. Dans l'eau chaude et dans l'alcool il s'en dissout une proportion beaucoup plus forte.

L'*acétate* $C^{19}H^{24}N^2O^2, C^2H^4O^2$ cristallise, par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, en beaux et gros cristaux anhydres, qui appartiennent au système tétragonal et présentent la combinaison ∞ P.P. Il demande pour se dissoudre 10p.11 d'eau à 13°.5 centigrades, mais il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

L'état anhydre du sel est mis en évidence par la proportion d'alcaloïde qu'il renferme. Celle-ci s'élevait, d'après un dosage effectué comme il a été dit à propos du formiate, à 82.8 pour 100, tandis que la formule du sel anhydre exige 83.0 pour 100.

A 100° centigrades le sel perd successivement de son poids par le dégagement d'acide acétique.

L'*oxalate* $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, C^2H^2O^4 + 3H^2O$ se sépare, lors du refroidissement d'une solution saturée à chaud, à l'état de cristaux rhombiques, offrant les combinaisons P.oP; $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, 0 P et P.$\breve{P} \infty$.$\bar{P} \infty$ .0P.

Il se dissout dans 82p.33 d'eau à 17° centigrades, mais beaucoup plus facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool.

La composition du sel a été établie par le dosage de la base. J'ai obtenu pour la teneur en conquinamine 81.0 pour 100. La formule corrsspond à 81.2 pour 100.

Le sel n'éprouve aucun changement quand on le chauffe à 100° centigrades, mais à environ 115° centigrades il fond, perd 9.7 pour 100 de son poids et prend une couleur un peu foncée. En dissolvant alors le sel dans un acide étendu et précipitant la base par la soude caustique, on trouve que cette base n'est plus de la conquinamine, mais un corps qui en est dérivé sous l'influence de l'acide oxalique, et qui, autant que j'ai pu m'en assurer, est identique avec l'*apoquinamine* découverte par M. Hesse. Cette base, en effet, ne cristallise pas quand on évapore sa solution alcoolique, mais se sépare du dissolvant à l'état amorphe. Le chlorhydrate se dissout facilement dans l'eau et est amorphe; lorsqu'à la solution aqueuse du sel on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et de l'acide nitrique, il se forme des précipités amorphes, oléagineux.

Si l'identité de cette base avec l'apoquinamine se confirme, la transformation qui lui donne naissance a certainement de quoi nous étonner, car, de même que par l'action de l'acide sulfurique sur la quinamine, dans des conditions analogues, on se serait plutôt attendu à voir se former de la quinamicine.

La perte de poids que l'oxalate subit à environ 115° centigrades correspond au dégagement de 3 molécules d'eau de cristallisation et d'une molécule H^2O qui est éliminée dans la transformation de la conquinamine ou apoquinamine (le calcul donne 9,2 pour 100). Quand on continue à chauffer, la masse devient de plus en plus foncée et la perte de poids augmente graduellement.

Le *tartrate* $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, C^4H^6O^6 + x H^2O$ est très-soluble dans l'eau froide et se dessèche, sous l'exsiccateur, en une masse amorphe et transparente.

M. C. Oudemans consacre, dans son Mémoire, une place importante à l'étude du pouvoir rotatoire de la conquinamine et de ses sels et il termine par des considérations sur la relation entre le caractère chimique et le pouvoir rotatoire spécifique; mais ne pouvant, dit-il, « que hasarder des explications sans prétendre le moins du monde qu'elles soient bonnes », il renvoie à de nouvelles recherches pour élucider la question.

Nous supprimons toute cette partie de son Mémoire, ne voulant pas fatiguer nos lecteurs par de nombreux tableaux de chiffres qui n'offrent pas pour le moment un grand intérêt.

L'ALCALOÏDE EXTRAIT DE LA PITURIE

Par le professeur LIVERSIDGE.

C'est grâce à la bonté de M. Wilson de Renzie, appartenant à la station Bangate et à la Retraite sur rivière Barcoo, que j'ai pu avoir la piturie, objet de cette étude. D'autres amis aussi en ont mis de faibles quantités à ma disposition. M. Wilson a eu les plus grandes difficultés à me procurer un échantillon suffisant; d'après son dire, les noirs prisent infiniment cette substance; ils ne l'abandonnent qu'en minimes proportions. C'est pourquoi il faut dépenser beaucoup de temps et de peine pour amasser quelques livres de cette substance. Les noirs du district de Barcoo la tiennent des noirs de Diamantina qui trafiquent annuellement avec le Mulligan ou la tribu Kycockodilla, chez laquelle croît la piturie. Un paquet que M. Wilson m'a envoyé a mis quelques mois à être transporté sur chameau à Port Augusta; le transport par mer de Port Augusta à Sydney était naturellement une question seulement de quelques jours.

La première portion de piturie envoyée était sous forme de bâtons brisés, et de fragments de feuilles couleur brun pâle, exhalant une odeur analogue à celle du tabac; en fine poussière elle provoque l'éternuement. Telle est sa forme habituelle, mais le second paquet transporté par les chameaux était bien moins morcelé et était de couleur plus sombre. Cette différence tenait probablement à une moins soigneuse dessiccation, car, ainsi que M. Wilson l'explique dans sa lettre, les chameaux partirent plus tôt qu'on ne s'y attendait, et en conséquence la piturie fut empaquetée avant d'avoir été entièrement desséchée.

Malheureusement aucun des échantillons ne renfermaient de fleurs ni de semences, mais je soupçonne tant soit peu que la piturie qui m'était fournie était extraite de la plante *Anthocercis Hopwoodii*, depuis connue sous le nom de *Duboisia Hopwoodii* et actuellement appelée *D. Picturi* par le docteur Bancroft; c'est une solanée.

Le docteur Bancroft donne la description suivante de la plante piturie : « La piturie croît à 50 milles environ est et ouest du 138^e méridien, entre Queensland et le territoire de l'Australie du sud, à la latitude sud de 22 à 25 degrés. C'est un arbrisseau ou un petit arbre de 8 pieds de haut à peu près, dont la tige mesure parfois à la partie la plus épaisse jusqu'à 6 pouces de diamètre. Bois léger, à grain serré, couleur de citron, dégageant une odeur de vanille quand il est fraîchement coupé. Des rejetons font saillie autour de l'arbuste et s'élancent des longues et rudes racines qui s'étendent presque à fleur de terre. Les feuilles, longues de 3 à 3 pouces $^1/_2$, orffent deux pointes, sont larges de $^1/_4$ de pouce, sont en relief à mi-côte et ont le bord légèrement recourbé; la fleur, en forme de tuyau, est longue de $^1/_4$ à $^3/_8$ d'un pouce et présente cinq divisions grossières avec $^1/_4$ de pouce en travers. Trois lignes rougeâtres partent de chaque division vers le col de la fleur; comme dans le genre *myoporum*, elle aurait quatre ou cinq étamines d'égale longueur. Le pistil de la piturie s'étend sur la longueur des plus longues étamines. Quatre étamines, deux longues et deux courtes; anthères jaunes, en forme de rognons, filament rattaché au côté concave, l'anthère crevant le long du bord convexe; le meilleur moment pour examiner la fleur, c'est le moment précis de l'éclosion. Le fruit est une baie verte restant dans le petit calice. En mûrissant il devient noir et renferme des germes brun noir en forme de rognons, semés de petits trous sensibles au moyen d'une lentille de poche. Les baies mûres ne tardent pas à tomber, et c'est sous l'arbre qu'on préfère les recueillir, car celles qui sont prises aux branches ne sont pas assez mûres pour germer. »

Au rapport de M. Wilson, les nègres mêlent la piturie avec les cendres des feuilles d'une plante particulière et enveloppent d'ordinaire le mélange dans une feuille verte en forme de pilule destinée à la mastication; l'addition des cendres de bois a sans doute la même raison que le mélange opéré de la chaux avec le bétel par les Malais et autres peu-

plades; on veut par là ralentir le dégagement de l'alcaloïde pendant la mastication. La pilule est, dit-on, dans des cérémonies, passée d'un indigène à un indigène, chacun la mâche un peu de temps, puis le repasse; elle reste derrière l'oreille du premier propriétaire jusqu'à ce qu'elle soit redemandée.

Les effets de la piturie semblent en thèse générale être bien semblables à ceux de la fumée de tabac; elle ne paraît pas avoir sur les nègres l'action excitante que l'on supposait autrefois. Comme les autres objets de luxe, elle est réservée par les plus vieux exclusivement pour leur propre usage; ni les femmes ni les jeunes gens ne sont admis à en faire usage. Les motifs de cet usage seraient analogues à ceux qui poussent les blancs à fumer et parfois à chiquer le tabac.

Je n'ai d'aucune manière expérimenté les effets physiologiques de cet alcaloïde; le docteur Bancroft et d'autres savants ont exploré à fond ce côté du sujet. Je me suis proposé avant tout de déterminer la composition chimique et, si faire se pouvait, la constitution de l'alcaloïde. La fourniture d'alcaloïde ne suffisait pas à résoudre ces deux questions.

Par une lettre en date du 5 septembre 1879, le baron de Mueller a bien voulu mettre à ma disposition le résultat suivant relatif à l'alcaloïde obtenu par lui de la piturie; cela formait d'ailleurs la matière d'un Mémoire lu devant la *Société des pharmaciens de Vienne:*

« Pour la préparation de la piturine et de l'acide piturique les brindilles et les feuilles du *Duboisia Hopwoodii*, furent soumises à épuisement par l'eau bouillante, l'infusion fut évaporée jusqu'à consistance de miel, puis mêlée avec trois volumes d'alcool; la solution obtenue fut évaporée jusqu'à consistance d'essence, cette dernière fut dissoute dans de l'eau et précipitée par l'acétate basique de plomb. Le précipité séparé par filtration contenait une substance acide particulière, tandis que le filtré, après concentration suffisante et après mélange avec un excès de solution de soude caustique et d'éther, donnait enfin l'alcaloïde que l'on purifiait en agitant sa solution éthérée avec de l'acide sulfurique hydraté et formant alors du sulfate de piturine. La solution aqueuse de ce dernier était alors décomposée par la soude caustique, l'alcaloïde pur séparé de l'éther et la solution évaporée à une chaleur modérée. On obtenait un liquide brunâtre, de consistance huileuse, plus dense que l'eau, au goût âcre et caustique, à l'odeur de tabac, affectant vivement les organes de la vue et de la respiration. Il est volatil et forme des vapeurs avec l'acide chlorhydrique dilué, donne une réaction fortement alcaline et se combine bien avec les acides.

Son hydrochlorure forme des précipités avec les chlorures de platine et d'or, avec les acides picrique et tannique, avec le phosphomolibdate de soude, avec le biiodure de potassium, avec l'iodure de mercure-potassium et de bismuth-potassium, et aussi avec le métatungstate de soude, mais ce précipité est aisément dissous dans un excès de ce réactif. La piturine se mêle en toute proportion avec l'eau, l'acool et l'éther. Les acides chlorhydrique et azotique concentrés ne subissent pas de coloration de sa part; l'acide sulfurique concentré forme des nuages brun rougeâtre et se dissout en un liquide gris brunâtre. Le produit était environ 1 pour 100 d'alcaloïde sur la plante desséchée.

La piturine est à certains égards de même famille que la nicotine, mais elle se rapproche davantage de la duboisine des *myriopoïdes Duboisia*, cette dernière étant d'un aspect plus brillant, d'un goût amer sans âcreté, d'une odeur faible, et irritant moins les yeux et les voies respiratoires; son hydrochlorure en solution n'est point précipité par le chlorure de platine, mais l'est par le métatungstate de soude, et le précipité n'est point redissous par un excès de ce réactif.

A. Ladenburg (1), cependant, établit que l'alcaloïde des *myriopoides Duboisia* est identique à l'hyoscyamine et qu'il cristallise en petites aiguilles, fondant à 108°.5' centigrades, en outre, qu'il est isomérique avec l'atropine de laquelle il se distingue parce qu'il forme un composé très-brillant avec le chlorure d'or en fondant à 159 degrés centigrades. De

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XC, p. 874-876.

même quand on le traite par la baryte, il se convertit en *tropine* et acide *tropique*, tous deux également obtenus de l'atropine.

La grande différence qui règne entre le résultat de A. Ladenburg et celui du baron de Mueller peut, je pense, s'expliquer seulement par la supposition que Ladenburg devait avoir entre les mains une matière différente. Le baron de Mueller et Rummel (1) établissent nettement que le *myriopoïde Duboisia* produit un alcaloïde *volatil huileux*, et ce fait est aussi confirmé par l'extrait de la lettre du baron, que j'ai mentionnée.

Dans le même écrit, le baron Mueller décrit également l'acide piturique ou duboisique obtenu par le précipité que donne la piturie sur addition d'acétate basique de plomb,

Dans le *Journal de la Société de pharmacie* du 5 avril 1879, il y a le compte-rendu d'une étude de piturie opérée par M. Petit, de Paris qui en vient à conclure que l'alcaloïde est identique à la nicotine ; mais M. Petit ne semble pas avoir eu une quantité suffisante de matière qui lui permît d'effectuer la combustion de l'alcaloïde ; il a compté principalement sur les réactions chimiques, et apparemment il ne pouvait que faire une détermination du platine et du chlore dans le sel de platine ; les quantités correspondaient grossièrement aux quantités requises par le chloro-platinate de nicotine, c'est-à-dire 34.4 pour 100 de platine et 37 pour 100 de chlore, les proportions obtenues étant 34.0 pour 100 de platine et 36 pour 100 de chlore. Cependant ces résultats ne peuvent être considérés comme définitifs, attendu que le sel de platine, et on le montrera plus tard, ne saurait s'y conformer absolument, car il n'est pas de composition toujours la même.

PRÉPARATION DE L'ALCALOÏDE

La piturie a été extraite avec de l'eau bouillante légèrement aiguisée d'acide sulfurique ; on a concentré le liquide par évaporation, on a distillé avec un excès de soude caustique. neutralisé le distillé alcalin par l'acide chlorhydrique, soumis à l'évaporation le corps dans un bain d'eau jusqu'à ce qu'il fût réduit à un petit volume ; comme le résidu était de couleur jaunâtre, il était une fois de plus distillé avec la soude caustique, le distillé était neutralisé par l'acide chlorhydrique et de nouveau concentré ; il était alors à peu près sans couleur, on ajoutait encore de la soude caustique, et on agitait le liquide avec de l'éther.

L'éther a été ensuite séparé par distillation à une température aussi basse que possible dans un courant d'hydrogène, la chaleur étant cependant portée graduellement jusqu'à 140° centigrades à l'aide d'un bain d'acide sulfurique. On maintenait cette température pendant six heures ; on a retiré ensuite le bain et continué la distillation à une température encore plus élevée sur une flamme nue, le courant d'hydrogène étant encore maintenu, jusqu'à ce que tout l'alcaloïde, sauf une très-faible quantité carbonisée, eût obtenu un état clair et incolore. Pendant la distillation, le thermomètre indiquait une température de 243° à 244° centigrades.

I. 60 grammes de la substance ont donné 0gr.622 d'alcaloïde ou 1.037 pour 100. Dans ce cas l'alcaloïde n'était pas soumis à l'ébullition, mais était maintenu à une température de 140° centigrades dans un courant d'hydrogène pendant plusieurs heures pour chasser l'eau et les traces d'ammoniaque.

II. Dans une seconde expérience, 500 grammes de la piturie ont donné 12gr.34 d'alcaloïde, ou 2.47 pour 100, la distillation se faisait dans un courant d'hydrogène.

La piturie ne contenait aucun alcaloïde non volatil.

L'alcaloïde de fraîche préparation est clair et incolore, mais au contact de l'air il ne tarde pas à jaunir et enfin à brunir, particulièrement sous l'action de la lumière solaire. Dans un tube scellé un spécimen est resté sans changement durant huit mois révolus.

Il est soluble en toute proportion dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; les solutions sont incolores. Sur papier il produit une teinte crasseuse qui s'efface à la longue.

---

(1) *Journal de la Société chimique*, janvier 1879.

On n'a pas encore déterminé son poids spécifique, mais il est un peu plus dense que l'eau, une goutte de ce corps plongeant lentement au fond d'un vase d'eau distillée.

Quand on vient de le préparer, son odeur rappelle beaucoup celle de la nicotine; ensuite, quand il est devenu de couleur sombre et de consistance épaisse, l'odeur se rapproche davantage de celle de la pyridine.

Il est volatil aux températures ordinaires, sa vapeur formant un nuage épais avec l'acide chlorhydrique. Elle irrite les membranes muqueuses très-fortement, et lors des manipulations provoque de violents maux de tête.

La saveur est âcre, piquante et tenace.

Il neutralise les acides complètement; mais les solutions neutres d'acétate, de sulfate et de chlorhydrate deviennent toutes acides à l'évaporation par suite de la déperdition de l'alcaloïde.

L'acide oxalique est le seul acide qui donne un sel cristallin, mais celui-ci est plus ou moins mélangé d'acide libre à cause de la déperdition de l'alcaloïde par évaporation, et il ne reste plus qu'un sel acide mélangé d'acide oxalique libre.

L'acétate, le sulfate et le chlorhydrate, placés sur de l'acide sulfurique énergique, se dessèchent en substances dures, cassantes transparentes, analogues au vernis, sans moindre trace de cristallisation, même après un repos de quelques mois. Tous ces composés sont très-hygroscopique, notamment le sulfate, et sont éminemment solubles dans l'alcool.

RÉACTIONS DE L'ALCALOÏDE

Ni l'acide chlorhydrique concentré, ni l'acide azotique ne modifient la couleur de l'alcaloïde à froid, mais, à chaud, l'acide chlorhydrique communique une teinte légèrement rougeâtre, et l'acide azotique le jaunit. L'acide sulfurique concentré le tourne au brun après quelque temps et, à chaud, immédiatement.

Le chlorure de platine ne précipite pas une solution aqueuse de l'alcaloïde (1 pour 100 d'eau) tant que l'alcaloïde est en excès, mais quand la solution est neutralisée l'addition d'une seconde goutte de chlorure de platine projette un précipité floconneux légèrement jaunâtre, qui se dissout à chaud, mais ne reparaît pas après refroidissement; si l'on ajoute une plus grande quantité de chlorure de platine, le précipité se dissout encore sous l'action de la chaleur, mais après refroidissement reparaît à l'état cristallin.

Dans la solution contenant 1 partie de chlorhydrate de l'alcaloïde pour 50 parties d'eau, un précipité semblable à celui indiqué plus haut est projeté, et si l'on chauffe une partie se redissout, la portion non dissoute tourne au jaune orange et devient cristalline; le sel dissous cristallise aussi seulement par refroidissement. Au microscope, les cristaux présentent la forme octaédrique, ou des combinaisons de cette forme avec d'autres se rapportant au système cubique. Les solutions plus légères du chlorhydrate ne sont pas précipitées par le chlorure de platine.

Tous les essais ultérieurs furent faits avec une solution aqueuse contenant 1 partie de l'alcaloïde pour 100 parties d'eau.

Le chlorure de mercure, dans la solution aqueuse de l'alcaloïde, projette un précipité blanc caséeux, insoluble dans un excès du précipitant, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique; à la chaleur jusqu'à ébullition, le précipité s'amollit, mais ne fond pas; il est difficilement soluble dans l'eau bouillante; à chaud, il se dépose encore à l'état amorphe.

Quelques gouttes de *chlorure de mercure* donnent un précipité blanc dans une solution du chlorhydrate, qui disparaît par l'agitation, mais quand le chlorure de mercure est en excès, un précipité blanc cristallin est projeté, lequel est plus facilement soluble dans l'eau chaude; à chaud, des cristaux sous forme de prismes rhombiques et de lames se déposent, solubles dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de cuivre dans une solution aqueuse de l'alcaloïde donne un précipité ver-

dâtre, insoluble dans un excès de l'alcaloïde. Dans une solution du chlorhydrate, le sulfate de cuivre ne produit aucune modification.

Quelques gouttes de *chlorure d'or* ajoutées à la solution aqueuse donnent un précipité blanc rougeâtre, qui disparaît par l'agitation; une plus grande quantité du réactif donne un précipité floconneux blanc rougeâtre, qui est persistant, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec difficulté.

Dans la solution de chlorhydrate quelques gouttes de chlorure d'or donnent un précipité blanc rougeâtre, qui se redissout par l'agitation; une plus grande quantité de réactif donnent un précipité rougeâtre qui est permanent, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique, beaucoup plus ainsi que le précipité obtenu de l'alcaloïde.

L'acide tannique donne un précipité blanc grisâtre dans la solution aqueuse; facilement soluble dans l'acide chlorhydrique. Dans la solution neutre du chlorhydrate, il n'y a qu'une boue blanc grisâtre, qui disparaît par addition d'acide chlorhydrique.

L'iodure double de mercure et de potassium ($HgI^2,2KI$) donne un lourd précipité blanc cristallin dans la solution aqueuse. Au microscope, il apparaît formé de petites lamelles arrangées en constellations. Avec l'acide chlorhydrique, le précipité devient jaune et pâteux, mais ne se dissout pas à froid, facilement soluble à chaud; par le refroidissement la solution devient trouble.

Dans la solution du chlorhydrate, $HgI^2,2KI$ donne un précipité blanc jaunâtre, lourd, amorphe; par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique, il devient pâteux; à la chaleur, il se dissout en partie; avec une plus grande quantité d'acide chlorhydrique, le tout se dissout à la chaleur; par le refroidissement, il se dépose encore en poudre jaune amorphe.

Par l'addition d'une petite quantité d'une solution alcoolique d'iode, une boue jaunâtre se forme dans la solution et persiste pendant quelques heures; mais une plus grande quantité produit un précipité brun.

En traitant l'alcaloïde par l'acide sulfurique concentré et une trace de bichromate de potassium en poudre, le fluide prend la couleur du bichromate; au bout d'un certain temps il tourne au brun sale, puis au vert. Sous l'action de la chaleur la coloration a lieu immédiatement.

Si au lieu du bichromate, on emploie le peroxyde de manganèse, aucun changement ne se produit à froid; à chaud, il se forme une couleur violet pâle.

L'alcaloïde se comporte comme la nicotine avec les acides picrique, phosphomolybdique et métatungstique; l'addition de l'acide picrique donne un précipité jaune soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acide phosphomolybdique donne naissance à un précipité blanc jaunâtre amorphe, insoluble dans l'acide chlorhydrique froid dilué, facilement et complètement dissous à chaud.

Le précipité par la nicotine est amorphe, blanc sale jaunâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique froid dilué, soluble à chaud, mais apparemment non aussi facilement que le précipité obtenu de l'alcaloïde, quelques flocons blancs restant sans être dissous.

Le métatungstate de sodium forme avec la piturine et la nicotine un précipité blanc amorphe, soluble seulement dans beaucoup d acide chlorhydrique dilué et à chaud.

Iode. — Quand l'iode dissous dans l'éther est ajouté à une solution éthérée de l'alcaloïde, le fluide devient brunâtre et trouble; au bout de peu de temps des aiguilles rouge jaunâtre se déposent, la liqueur mère étant jaune : ces cristaux sont facilement solubles dans l'alcool, produisant une solution brunâtre; quand la solution alcoolique est évaporée à la température ordinaire, il reste des aiguilles peu nettes et des gouttes huileuses.

Quand la solution alcoolique est traitée par la soude caustique à froid, il se dégage une odeur analogue à celle de l'iodoforme, non à celle de l'alcaloïde; du composé de la nicotine la nicotine est sortie, selon Wertheim (1).

(1) *Dictionnaire de chimie*, de Watts, IV, p. 47.

Le composé iodé de la piturine fond à près de 110° centigrades, celui de la nicotine à 100 centigrades.

DIFFÉRENCES

De la conéine il se distingue par sa solution aqueuse, ne devenant pas trouble à la chaleur, ni par l'addition de l'eau de chlore. Il diffère de l'aniline en ce qu'il n'est point coloré par le chlorure de chaux; il diffère de la picoline dans le poids spécifique (celle-ci n'ayant que 0.9613 à 0° centigrade; il diffère de la piridine par sa réaction avec le sulfate de cuivre, le précipité $Cu(OH)^2$ produit par la piridine avec le sulfate de cuivre se redissout dans un excès du précipitant. Il paraît se distinguer de la nicotine dans ses réactions avec le chlorure de platine, le chlorure d'or, l'iode et le chlorure de mercure aussi par l'essai de Palm. Selon Palm, la nicotine légèrement chauffée avec un peu d'acide chlorhydrique d'une densité 1.12 devient violette, et, par l'addition d'un peu d'acide azotique, la couleur tourne à l'orange foncé; le seul échantillon de nicotine obtenu à Sydney a produit la dernière partie de cet essai ci-dessus assez bien; l'orange étant très-stable, le violet n'était pas aussi bien marqué. La piturine ne change pas de couleur du tout, mais sous l'action d'une plus grande chaleur, elle devient jaune.

COMPOSITION DE L'ALCALOÏDE

Pour déterminer la composition de l'alcaloïde, le carbone et l'hydrogène furent proportionnés selon le procédé usuel par combustion avec le chromate de plomb, l'azote par le procédé de la chaux sodée; le chlorure d'ammonium, abandonné après évaporation de l'excès de l'acide chlorhydrique, était traité avec une solution décinormale de nitrate de fer.

L'alcaloïde, pour la détermination du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, a été emprunté à deux différents spécimens préparés sur deux différentes fournitures de piturie, mais dans les deux cas les points d'ébullition étaient les mêmes, c'est-à-dire 243°-244° centigrades.

Pour prévenir l'oxydation, l'alcaloïde était enfermé dans les renflements où s'était faite la combustion immédiatement après sa préparation.

Voici les résultats :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Carbone.......	76.63	76.64	.....	.....	perdu	76.53	.....	76.46
Hydrogène.....	8.49	8.46	.....	.....	8.52	8.51	.....	8.41
Azote..........	.....	.....	14.80	15.00	.....	.....	15.01	.....

Le tant pour 100 de ces huit analyses est :

Carbone........................	76.56
Hydrogène......................	8.48
Azote..........................	14.94

Les proportions relatives calculées selon le procédé ordinaire étaient :

Carbone........................	5.98
Hydrogène......................	7.96
Azote..........................	1.00

ou, très-approximativement, 6, 8, 1,

La formule serait dès lors C^6H^8Az, ce qui donne :

		Théorie.	Résultat.
C^6........	= 72	= 76.59 pour 100.	76.56 pour 100.
H^8........	= 8	= 8.51 —	8.48 —
Az........	= 14	= 14.90 —	14.94 —
	94	100.00 pour 100.	99.88 pour 100.

Pour confirmer cette formule, un sel double de platine a été préparé selon la manière usuelle. Les cristaux ainsi obtenus sont des octaèdres rouge orange, parfaitement solubles dans l'eau chaude, mais très-facilement solubles en présence même d'une trace de l'alcaloïde libre; en partie insolubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther.

Pour assurer autant que possible l'uniformité de composition, les sels de platine ont toujours été préparés sur la même portion d'alcaloïde avec la même solution de chlorure de platine, et, autant que possible, dans les mêmes circonstances. Malgré cela, les quantités relatives de platine et de chlore obtenus n'étaient jamais les mêmes, pour les sels préparés en différentes fois, ni ne se rapportaient à la formule mentionnée plus haut. La quantité de chlore était trop faible pour la proportion ordinaire de 1 de platine pour 6 de chlore employée dans les sels doubles réguliers de platine. Dans certains cas, c'était même moins de 1 pour 5.

La quantité de platine était déterminée dans vingt-trois cas sur des sels préparés en dix fois différentes, mais avec la même substance et avec le même chlorure de platine; la quantité de platine variait de 34.15 pour 100 à 38.40 pour 100. Sept analyses ont produit de 35.35 à 35.55 pour 100 de platine. Neuf déterminations de chlore ont été faites et on a eu de 31.32 à 36.86 pour 100 de chlore.

Le sel de platine est, par conséquent, de composition non uniforme, autrement dit très-instable. Cela suppose une décomposition avec perte de chlore durant l'évaporation, même étant conduit sous le dessiccateur, sans l'intervention de la chaleur.

Le double sel de chlorure de mercure, préparé par l'addition d'un excès de solution saturée de chlorure de mercure à une solution du chlorhydrate de l'alcaloïde, cristallisait bien en lamelles et prismes rhombiques; le double sel était cristallisé hors de l'eau bouillante, séché à 100° centigrades, et la quantité de mercure et de chlore était déterminée. Deux analyses ont donné :

	I	II		Moyenne.
	—	—		—
Mercure	63.26 pour 100.	63.09	=	63.175
Chlore	24.60 —	24.64	=	24.620

Les résultats moyens, calculés de la manière ordinaire, fournirent 1.00 de Hg pour 2.1955 de chlore, ou 5 de mercure pour 10.9775 de Cl, ou, très-approximativement, 5 Hg pour 11 de Cl, ce qui revient à la formule :

$$(C^6H^8N)^2HCl + 5HgC^2$$

c'est-à-dire 63.31 pour 100 de Hg et 24.72 pour 100 de Cl, tandis que le composé correspondant de nicotine :

$$C^{10}H^{14}N^2HCl + 5HgCl^2$$

exigerait 64.37 pour 100 de Hg, et 25.15 pour 100 de Cl.

En outre, la nicotine forme, dit-on, dans les mêmes circonstances, un double sel contenant $4HgCl^2$, au lieu de 5 molécules de $HgCl^2$ (1).

Les deux analyses ci-dessus portent à croire que la vraie formule de l'alcaloïde serait :

$$(C^6H^8Az)^2 \text{ ou } C^{12}H^{16}Az^2$$

mais beaucoup d'importance ne saurait naturellement être attachée à un composé comme :

$$(C^6H^8Az)^2HC + 5HgCl^2$$

dans lequel la quantité de l'alcaloïde est si faible.

Valeur alcalimétrique.

0gr.2986 de l'alcaloïde ont exigé 18cc.5, 1 dixième d'acide sulfurique ordinaire, quantité correspondante à celle qu'exige la nicotine pour former :

$$(C^{10}H^{14}Az^2)^2H^2SO^4$$

le poids moléculaire de la nicotine étant de 162, $0.0162 \times 18.5 = 0.2997$, au lieu de 0.2986.

Dans un temps ultérieur, je continuerai, je l'espère, cette étude. Je dois mes meilleurs remerciements à mon collaborateur le docteur Helms, maintenant préparateur enseignant au laboratoire de l'Université; je lui exprime ma gratitude pour son précieux concours dans les détails de cette investigation.

(1) Voir le *Dictionnaire de chimie*, de Watts, livr. 47.

RAPPORT

Fait à la Société d'encouragement, par M. VINCENT, sur une communication de la Société française du celluloïd.

Messieurs, la Compagnie française du celluloïd a exposé devant vous, dans une des dernières séances du Conseil, un certain nombre de produits intéressants, sortant de son usine.

Je viens vous rendre compte, au nom du comité des arts chimiques, de l'examen de cette communication.

Le celluloïd est un produit complexe formé par le mélange de cellulose nitrique (pyroxyline) et de camphre. Additionné d'alcool, ce mélange est laminé, comprimé et étuvé lentement. Il donne ainsi une matière dure, élastique, transparente, susceptible de prendre un beau poli. Sa densité est de 1.35. On peut, par addition de matières pulvérulentes, diversement colorées, le rendre opaque, et lui donner l'aspect de l'ivoire, de l'ébène, du corail, etc.

Le celluloïd a été obtenu, en 1869, par Isaiah Smith Hyatt et John Wesly Hyatt de New-Arck (New-Jersey). Il a été d'abord fabriqué à New-Arck exclusivement, puis depuis quelques années à Stains, près Paris, dans l'importante usine de la Compagnie française du celluloïd.

Soumis à l'action de la chaleur, le celluloïd devient mou vers 80 degrés et peut alors prendre toutes les formes par moulage. Il reprend sa dureté primitive en refroidissant.

Lorsqu'il est maintenu vers 130 degrés il commence à se décomposer en dégageant les vapeurs nitreuses; à 135 degrés, l'action est très-énergique, et vers 195 degrés il y a décomposition vive.

D'après certains expérimentateurs, lorsqu'il est maintenu vers 130 à 140 degrés, dans un espace clos, il pourrait faire explosion spontanément.

Chauffé brusquement à l'air, il s'enflamme et il brûle très-vivement en laissant un faible résidu charbonneux, ainsi que les matières colorantes fixes qu'on a ajoutées, lors de sa préparation. Il s'enflamme également par le contact d'un corps incandescent.

Lorsqu'on souffle sur la matière en combustion, la flamme s'éteint; mais le camphre continue à distiller au milieu d'un nuage de fumée, et la matière subit une combustion incomplète par l'oxygène de la pyroxyline.

Projeté dans une capsule chauffée au rouge, le celluloïd dégage immédiatement d'abondantes vapeurs combustibles, qui brûlent en produisant une flamme brillante fuligineuse, et il reste un faible résidu charbonneux qui s'incinère peu à peu.

Le celluloïd, porté à 180 degrés environ, peut détoner sous le marteau.

Le celluloïd doit, comme on le voit, être conservé à l'abri de toute élévation notable de température, même momentanément, afin d'éviter de graves accidents. On doit également n'emmagasiner ce produit qu'en quantité limitée.

Les acides minéraux froids n'attaquent que faiblement le celluloïd; mais l'acide azotique et l'acide sulfurique chaud le détruisent rapidement. Il se dissout facilement, même à froid, dans un mélange d'alcool et d'éther; les matières minérales restent seules à l'état insoluble. On obtient ainsi un liquide épais qui sert à coller le celluloïd. Chauffé avec de l'éther exempt d'alcool, il laisse dissoudre tout le camphre qu'il contient et la pyroxyline reste à l'état insoluble.

La préparation du celluloïd est longue et exige beaucoup de soins. Elle comprend plusieurs phases principales :

1° La fabrication de la cellulose nitrique ou pyroxyline;

2° La mise en plaques du mélange et son laminage;

3° La compression et le chauffage du produit laminé pour former les blocs;

4° Le découpage de ces blocs en feuilles, d'épaisseur variable suivant la destination;

5° L'étuvage des produits.

La pyroxyline est obtenue au moyen du papier à cigarette, de très-bonne qualité. Ce papier, en rouleaux de 0.34 de largeur et du poids de 15 à 25 kilog., est déroulé mécaniquement et immergé dans un mélange de 5 parties d'acide sulfurique à 66 degrés et 2 parties d'acide azotique à 42° B, maintenu à la température de 35 degrés environ. La cellulose du papier, après douze à quinze minutes d'immersion, est transformée en nitro-cellulose, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, et dont on s'assure par un rapide essai. On enlève alors le produit du bain acide, on en exprime le liquide et on le jette dans l'eau. Après un premier lavage, la matière est mise avec de l'eau dans une pile à papier, et triturée pendant deux heures et demie à trois heures, de façon à donner une pâte homogène, composée de fragments de 2 à 3 millimètres de côtés. La pyroxyline doit être alors soumise au blanchiment; cette opération se pratique au moyen d'une dissolution de permanganate de potasse. Lorsque le contact a été suffisamment prolongé avec ce réactif, on élimine l'excès de permanganate par lavage, puis on traite la masse par une dissolution d'acide sulfureux, afin de dissoudre l'oxyde de manganèse fixé sur elle, et on termine l'opération par une série de lavages à grande eau.

La pyroxyline blanchie est mise dans des caisses garnies de toiles filtrantes, puis soumise à l'essorage mécanique.

En sortant de l'essoreuse, la matière retient encore 40 pour 100 d'eau environ, et se trouve dans l'état convenable pour servir à la préparation du celluloïd.

On la fait alors passer dans un moulin à meules métalliques, d'abord seule, puis mélangée avec la quantité convenable de camphre, préalablement laminée, et de matières colorantes, si on se propose de faire du celluloïd opaque. Après une série de broyages successifs, le mélange est moulé à la presse hydraulique, dans un châssis métallique, de façon à donner des plaques qui sont disposées entre 10 à 12 feuilles de papier buvard épais, et pressées. L'eau du mélange est absorbée peu à peu par le papier qu'on renouvelle douze à quinze fois. Les plaques ainsi séchées, réduites à une épaisseur de 3 millimètres environ, sont concassées entre des cylindres en bronze armés de dents. Les morceaux sont mis à macérer pendant douze heures environ, avec 25 à 35 pour 100 d'alcool, à 96 degrés; on ajoute alors les matières colorantes solubles dans l'alcool, si on se propose d'obtenir du celluloïd transparent et coloré. Le mélange est repris et passé au laminoir, dont les cylindres sont chauffés à 50 degrés environ. On opère sur 20 à 25 kilogrammes de matière à la fois; le laminage dure 25 à 35 minutes, et est terminé lorsque la masse est devenue homogène. On obtient ainsi une feuille de 12 millimètres d'épaisseur qu'on coupe en un rectangle de 0.80 sur 0.60. Ces feuilles sont superposées sur le plateau d'une presse hydraulique dans une boîte métallique solidement armée, et à double paroi, permettant un chauffage par circulation d'eau chaude.

La boîte est chauffée pendant toute la durée de la compression, qui est de vingt-quatre heures environ. A la fin de l'opération, ont fait passer un courant d'eau froide dans la double paroi de la boîte, on supprime la pression, et on retire alors un bloc de celluloïd très-homogène, d'environ $0^{m}.12$ d'épaisseur. Les blocs sont collés sur un plateau, et portés sur la table d'une raboteuse qui permet de les découper en feuilles, pouvant varier depuis $^{2}/_{10}$ de millimètre jusqu'à 30 millimètres d'épaisseur, suivant les usages auxquels on destine le produit. Ces feuilles sont placées dans une étuve ventilée, chauffée à 65 degrés, et y séjournent de huit jours à trois mois, suivant leur épaisseur et leur nature.

Dans cette description, il n'est question que du celluloïd de couleur uniforme, soit transparent, soit opaque, imitant l'écaille blonde, le corail, l'ébène, la turquoise, etc. Lorsqu'on veut obtenir le celluloïd imitant l'ambre, le jade, l'écaille jaspée, etc., on prépare séparément chacun des produits de couleur uniforme qui doivent composer la matière et on les mélange pour les réunir ensuite par compression.

Le celluloïd sortant de l'étuve peut servir à fabriquer un grand nombre d'objets différents.

Il peut se travailler comme le bois, l'ivoire et l'écaille. On peut le tourner, le trancher, le scier, le mouler et le polir.

On le moule, par pression dans des matrices métalliques chauffées soit à l'eau chaude, soit à la vapeur; on refroidit par immersion dans l'eau froide, avant démoulage.

On peut obtenir le celluloïd en baguettes ou en tubes de tous diamètres par refoulement à chaud à la presse hydraulique. On peut également, à l'aide de la pression hydraulique, recouvrir le bois et les métaux d'une couche mince de ce produit et obtenir ainsi des objets très-divers, tels que des appareils de chirurgie et d'orthopédie, des manches de couteaux, etc.

Par addition d'une certaine quantité d'huile grasse, le celluloïd peut être obtenu à l'état souple et servir alors à faire des objets de lingerie, tels que cols, manchettes, devants de chemises, imitant la toile, qui sont d'un nettoyage facile et rapide. On obtient ces produits en comprimant une toile entre deux feuilles minces de celluloïd blanc; le grain de la toile apparaît ainsi sous la couche de cette matière.

Le prix de ces objets est à peu près celui du linge qu'ils imitent. Le celluloïd souple, coloré, peut servir à imiter le cuir pour les objets de sellerie.

Depuis quelque temps, on commence à utiliser le celluloïd pour faire le clichage des planches d'imprimerie, planes ou cylindriques, en remplacement de l'alliage fusible. Les feuilles qui servent à cet usage ont 3 millimètres d'épaisseur; elles donnent des clichés plus résistants que l'alliage, et d'une grande finesse. On a également substitué le celluloïd aux pierres lithographiques, en faisant usage d'une encre spéciale.

Tout récemment, on l'a employé dans l'ébénisterie, pour faire des panneaux décoratifs d'un joli effet. On a appliqué à cet usage un produit renfermant des poudres diversement colorées et produisant des sortes de marbrures imitant les veines du noyer et de l'érable.

La plus grande application du celluloïd est jusqu'ici la fabrication des objets de tabletterie et de ce qu'on désigne sous le nom d'articles de Paris : boîtes, porte-monnaie, porte-cigares, encriers, etc. Tout récemment, on est parvenu à faire avec ce produit des objets soufflés et moulés tels que des têtes de poupées, etc.

Le celluloïd est un produit curieux, auquel on peut faire prendre les aspects les plus différents, et qui se prête aux applications les plus diverses. On ne peut, malheureusement, jamais l'employer qu'à une température relativement peu élevée, sous peine de le voir se déformer.

En résumé, votre comité des arts chimiques vous propose, Messieurs, de remercier la Compagnie française de celluloïd de son intéressante communication, et de voter l'insertion du présent rapport au *Bulletin*.

Approuvé en séance, le 8 avril 1881.

Signé : VINCENT, *rapporteur.*

NOTE ADDITIONNELLE SUR L'APPLICATION DU CELLULOID AUX RAPPORTEURS TOPOGRAPHIQUES, PAR M. LE COLONEL GOULIER, MEMBRE DU CONSEIL

Dans l'excellent rapport dont nous venons d'entendre la lecture, on a signalé comme l'un des avantages du celluloïd, servant de succédané à l'écaille et à la corne, son absence de fragilité. J'ai l'honneur de faire connaître au conseil un autre avantage de la même matière relativement à la corne.

Cette dernière substance sert habituellement pour la construction des rapporteurs employés par les topographes; mais on sait qu'elle est très-impressionnable par l'humidité. Lorsqu'elle passe de l'air sec d'un bureau chauffé à un air saturé d'humidité, elle s'allonge de quantités très-notables : 1/2 à 1 millimètre par décimètre. On ne peut donc accorder aucune confiance aux échelles en millimètres que certains constructeurs tracent le long du bord de la corne qui correspond au diamètre du rapporteur. De plus, pour

beaucoup de cornes, qui ont une texture fibreuse, l'allongement est extrêmement différent dans le sens des fibres et dans le sens perpendiculaire. Alors, les angles tracés sur le rapporteur deviennent erronés : leur erreur peut aller à $^1/_2$ degré en plus.

Le celluloïd n'a pas cet inconvénient. Quand il passe de la sécheresse à l'humidité extrême, son allongement est de $^1/_5$ de millimètre seulement; et cet allongement est sensiblement le même dans tous les sens. Cette substance a, ou, du moins, les deux spécimens que j'ai l'honneur de faire passer sous les yeux du conseil, ont des nuances plus foncées que celle de la belle corne. C'est un défaut auquel la fabrication pourrait peut-être remédier, mais que les topographes soigneux accepteraient, sans aucun doute, pour se mettre à l'abri des erreurs causées par l'irrégularité des allongements de la corne ordinaire.

SUR QUELQUES PROCÉDÉS NOUVEAUX DE DÉSULFURATION
DES DISSOLUTIONS ALCALINES

Par M. Scheurer-Kestner.

Les dissolutions qui proviennent de la lixiviation de la soude brute préparée par le procédé Le Blanc renferment du sulfure de sodium, source de grandes difficultés pour le fabricant, car cette substance colore les produits fournis par la lessive et les rend impropres à certains usages. Aussi s'est-on toujours préoccupé des moyens de se débarrasser de cette substance ou d'en diminuer la quantité existante dans les liquides destinés à la fabrication du sel de soude. On s'est servi à cet effet de sels ou d'oxydes métalliques qui précipitaient le soufre du sulfure de sodium, à l'état de sulfure métallique, de sels alcalins neutres dont la propriété est de débarrasser le liquide d'une certaine quantité de sulfure de fer, et, enfin. de méthodes d'oxydation.

L'industrie de la soude, fabriquée par le procédé Le Blanc, a, du reste, subi des perfectionnements importants depuis quelques années. On est parvenu à diminuer la quantité de sulfure de sodium qui se forme pendant la lixiviation et à éviter presque complètement la présence des ferro et sulfocyanures dans la soude brute. Les liquides provenant de ce produit ont été ou désulfurés complètement lorsqu'ils sont destinés à remplacer le sel de soude purifié par calcination, ou désulfurés partiellement, lorsqu'ils doivent être évaporés pour la fabrication du sel de soude calciné. La désulfuration partielle, suffisante pour donner un produit calciné de bonne qualité, et que les fabricants obtenaient autrefois en préparant une soude brute très-chargée de chlorure de sodium et de sulfate non décomposé, a été pratiquée pour la première fois en 1869, dans l'usine de Thann, où la fabrication de la soude brute *salée* a été remplacée par celle de la soude brute riche, par l'addition ultérieure de sels neutres dans la *lessive* qu'elle avait fournie.

Le sulfate de sodium, dont l'emploi est préférable à celui du chlorure, parce qu'il est moins fusible que celui-ci, précipite la majeure partie du sulfure de fer qui est en dissolution, et sa présence empêche ou amoindrit l'attaque ultérieure des vaisseaux et ustensiles en fer qui servent à l'évaporation des liquides.

Quant à la désulfuration totale, nécessaire chaque fois qu'il s'agit d'avoir des dissolutions capables de remplacer, pour certains emplois, le sel de soude calciné, elle est obtenue généralement, aujourd'hui, par l'oxydation, provoquée au sein du liquide par l'insufflation de l'air sous une pression de $1^m.50$ à 2 mètres d'eau. Les appareils d'insufflation sont des pompes à air ou des trompes à vapeur. L'emploi de ces dernières n'est avantageux que lorsqu'on dispose de vapeur à haute pression ; aussi les pompes foulantes sont-elles d'un usage plus fréquent.

C'est M. Hargreaves qui a, dès 1866, appelé l'attention sur l'oxydation des lessives au moyen d'une trompe à vapeur. Ce procédé a été récemment perfectionné par M. Pauli,

qui a proposé d'additionner les liquides à oxyder d'une petite quantité de peroxyde de manganèse, la présence de cette substance, qui se renouvelle constamment, favorisant l'oxydation. Les expériences suivantes démontrent l'influence considérable du composé manganique dans l'opération de l'oxydation et en déterminent la cause.

Dans un réservoir cylindrique en tôle renfermant une quantité de lessive de soude correspondant à 1200 kilogrammes de sel de soude, on a fait arriver les gaz insufflés par un appareil de MM. Koerting frères. L'opération était continuée jusqu'à ce que le liquide ne noircit plus les sels de plomb. On notait le temps nécessaire à l'oxydation. La même opération a été faite dans les mêmes conditions, mais avec addition de 20 kilogrammes de bioxyde de manganèse à l'état de pâte.

Neuf opérations, achevées sans addition de manganèse, ont eu une durée moyenne de sept heures six minutes par opération.

Neuf opérations, avec addition de bioxyde de manganèse, ont eu une durée moyenne de quatre heures six minutes. Ainsi la présence du manganèse a accéléré l'oxydation des liquides dans la proportion de 1 : 1.7.

La consommation de houille provoquée par l'emploi de la trompe a été dans le premier cas, de 30 kilogrammes pour 100 kilogrammes de sel de soude et, dans le second cas, seulement de 17 kilogrammes.

Cette accélération s'explique facilement. On sait que l'hydrate de manganèse s'oxyde dans les mêmes conditions que le sulfure de sodium. C'est la base du procédé de régénération de M. Weldon. D'un autre côté, des expériences faites par M. Fremy à l'usine de Chauny ont démontré que le bioxyde de manganèse oxyde le sulfure de sodium qui se trouve dans les lessives. Ces deux faits ne pouvaient laisser aucun doute sur la possibilité d'obtenir en même temps l'oxydation des deux substances. Mais, comme le composé manganique s'oxyde beaucoup plus promptement que le sulfure de sodium, il en résulte que l'oxygène de l'air insufflé doit se porter de préférence sur le manganèse; comme l'action du bioxyde de manganèse sur le sulfure de sodium est immédiate, l'oxydation doit être beaucoup plus prompte lorsqu'il y a du manganèse dans la liqueur.

Les expériences que j'ai faites sur la différence qui existe entre la rapidité d'oxydation de l'hydrate de manganèse et celle du sulfure de sodium prouvent que cette supposition répond à la réalité des faits. D'après un certain nombre d'observations, faites dans des conditions identiques, c'est-à-dire avec de la vapeur alimentant la trompe à la même pression, 100 kilogrammes d'oxygène transportés de l'air atmosphérique sur le manganèse ont exigé une quantité de vapeur représentant 5,251 litres d'eau, tandis que 100 kliogrammes d'oxygène transportés sur le sulfure de sodium ont exigé une quantité de vapeur représentant 32,512 litres d'eau; c'est-à-dire que l'oxydation du manganèse, pour la méme quantité d'oxygène, a été six fois aussi prompte que celle du sulfure de sodium. On n'est pas arrivé à une accélération pareille en ajoutant du manganèse aux lessives, mais il n'en est pas moins vrai que celle qui a été observée est due à la plus grande facilité d'oxydation du manganèse.

Dans les oxydations provoquées par l'insufflation de l'air, l'élévation de la température du liquide jusque vers 75 degrés est très-favorable.

Il est à remarquer que l'oxydation s'arrête à la formation de l'hyposulfite. Lorsqu'on opère avec addition de manganèse, une partie de l'hyposulfite est transformée en sulfate, mais jamais la totalité.

Lorsqu'on veut obtenir des liquides exempts de composés oxygénés inférieurs du soufre, il faut recourir à l'oxydation par l'électrolyse, qui a été brevetée par MM. Merle et Comp. en 1875. Des expériences auquelles je me suis livré sur l'emploi de ce procédé, il résulte que l'électrolyse provoque une oxydation complète, que le sulfure de sodium est transformé immédiatement en sulfate, sans passer par des produits d'oxydation intermédiaires, que l'application de la chaleur au liquide favorise l'oxydation et qu'elle peut être achevée en très peu d'heures.

J'ai trouvé que l'oxydation de 0gr.0140 de soufre à l'état de sulfure de sodium, provoquée pas l'application de deux éléments de Bunsen, correspond à un dépôt d'argent

de $0^{gr}.8865$ sur une électrode en platine qui plongeait dans une solution de cyanure double.

Avec une machine Gramme le résultat a été moins avantageux, parce qu'il ne m'a pas été possible d'éviter une perte d'oxygène. La machine dont j'ai fait usage accomplissait neuf cents tours par minute et avait des électrodes de 4^{mq}; mais la dépense de combustible était plus considérable que celle provoquée par l'emploi de la trompe. Je n'ai pu continuer ces expériences. Il ne m'est pas possible de dire si les pertes d'oxygène peuvent être complètement évitées; mais il est probable que, lorsqu'il est inutile de pousser l'oxydation plus loin que l'hyposulfite, l'emploi de la trompe à vapeur, alimentée avec de la vapeur à haute pression, est plus avantageux que celui de l'électrolyse.

HUILE DE ROSE, OU ESSENCE DE ROSES

Par Charles-G. Warnford Lock.

Ce parfum renommé est l'huile essentielle volatile obtenue, par distillation, des fleurs de certaines variétés de la rose. La botanique des roses semble être à l'état transitoire; elle laisse tant soit peu à désirer. Aussi voit-on la rose à essence affecter les différents noms de *Rosa damascena*, *Rosa sempervirens*, *Rosa moschata*, *Rosa gallica*, *Rosa centifolia*, *Rosa provincialis*. Fait assez généralement admis : l'espèce de rose de Damas (*Rosa damascena*) adoptée pour son essence en Bulgarie est une variété à part, due à une longue culture. Elle présente un buisson, haut de 3 à 4 pieds ordinairement, parfois même de 6; fleurs de taille moyenne, semi-doubles, disposées sur branche en grand nombre, sans former groupes ni bouquets. Leur couleur est d'un rouge faible; quelques-unes sont blanches, mais leur rendement en essence est, dit-on, moins considérable.

On a tenté avec plus ou moins de succès d'utiliser le parfum délicieux de la rose, bien avant d'employer le procédé relativement moderne, la distillation de son huile essentielle. Les méthodes primitives surtout en usage étaient la distillation de l'eau de rose et l'infusion de roses dans l'huile d'olive. Ce dernier procédé a joui, en Europe, d'une faveur générale jusqu'au siècle passé et subsiste encore aujourd'hui dans le sud de la France. L'huile butyracée provenant de la distillation des roses pour la fabrication de l'eau de rose dans ce pays n'a aucune valeur comme parfum. Dans le commerce anglais, on connaissait rarement l'essence réelle avant le siècle où nous sommes.

La culture des roses appliquée à la préparation de l'essence dépend principalement des conditions climatériques. Le corps constituant, odoriférant de l'essence, est un liquide contenant de l'oxygène; le corps solide, carbure d'hydrogène ou stéaroptène, combiné avec ce liquide, est absolument dépourvu de parfum. La proportion de ce solide inodore augmente avec la difficulté du climat et varie d'environ 18 pour 100 dans l'huile de Bulgarie à 35 et même 68 pour 100 dans les huiles de rose distillées en France et en Angleterre. Ce développement dans la proportion de stéaroptène est également marqué par l'élévation progressive du point de fusion des huiles de rose émanées de différentes sources : ainsi, l'huile de Bulgarie fond d'environ 61 à 64° Fahrenheit, un échantillon indien exigeait 68° Fahrenheit; un du sud de la France, de 70 à 73° Fahrenheit; un de Paris, 84° Fahrenheit; un obtenu dans la fabrication de l'eau de rose à Londres, de 86 à 89° $^1/_2$ Fahrenheit. Même dans l'huile de Bulgarie, on remarque une sensible différence entre l'huile originaire des montagnes et celle venue des vallées.

Dès lors, pourquoi serait-on surpris d'avoir vu la culture des roses et l'extraction de leur parfum prendre naissance en Orient? La Perse produisait de l'eau de rose à une date reculée, et la ville de Nisibin, au nord-ouest de Mosoul, était renommée pour cette fabrication au XIV^e^ siècle. Shiraz, au XVII^e^, préparait à la fois de l'eau de rose et de l'essence, et exportait ces produits dans les autres régions de la Perse et dans toute l'Inde. Le com-

merce perso-indien en matière d'huile de rose continuait de posséder une importance considérable dans le troisième quart du XVIII[e] siècle. Aujourd'hui, il va déclinant et il a en quelque sorte disparu, mais les expéditions d'eau de rose font encore bonne figure.

La valeur en roupies de ces exportations d'eau de rose hors de Bushire, en 1879, étaient : 4,000 pour l'Inde, 1,500 pour Java, 200 pour Aden et la mer Rouge, 1,000 pour Muscat et dépendances, 200 pour la côte arabique du golfe persique et Bahrein, 200 pour la côte de Perse et Mekran, et 1000 pour Zanzibar. Des statistiques de ce genre relatives à Lingah, dans la même année, donnent, en matière d'essence : 400 pour la côte arabique du golfe Persique et Bahrein ; 250 pour la côte Persique et Mekran ; à Bahrein, en matière d'essence de Perse ; 2,200 pour Koweit, Busrah et Bagdad.

L'Inde elle-même a un territoire considérable voué aux rosiers, témoin Ghazipour, Lahore, Amritzour et autres localités ; l'espèce de rose est la *Rosa damascena*, selon Brandis. On fabrique à la fois de l'eau de rose et de l'essence. On distille les fleurs avec le double de leur poids dans des alambics en argile ; l'eau de rose (*goolabi pani*) ainsi obtenue est renfermée dans des vases peu profonds ; on la recouvre de mousseline humectée pour la garantir de la poussière et des mouches ; on l'expose toute la nuit à la fraîcheur. Au matin, la couche d'huile formée à la surface est ramassée au moyen d'une plume et recueillie dans une petite fiole. On renouvelle cette opération l'espace de plusieurs nuits, jusqu'à écrémage presque total. La quantité du produit est très-variable. Trois autorités différentes ont établi les chiffres suivants : (*a*) 20,000 roses rendent 176 grammes d'essence ; (*b*) 200,000, le même poids ; (*c*) 1,000 font moins de 2 grammes d'essence. La couleur varie du vert à l'ambre brillant et au rougeâtre. L'huile (essence) est très-soigneusement recueillie en flacon ; on scelle hermétiquement avec de la cire et on expose le produit en pleins rayons solaires durant plusieurs jours. L'eau de rose privée d'essence est réputée bien inférieure à celle non soumise à ce traitement. Une fois mise en flacon, elle est également exposée au soleil durant une quinzaine au moins.

Les pays méditerranéens de l'Afrique entrent pour une faible part dans cette industrie, négligée par la France, fait assez curieux, en Algérie. L'Égypte se fournit d'eau de rose et de vinaigre-rose à Médinet-Fayoum, au sud-ouest du Caire. Tunis jouit également d'une certaine réputation locale à l'égard de ces produits. D'après Von Maltzan, la rose employée là pour essence est la rose de chien (*Rosa canina*) ; elle est, dit-il, extrêmement odorante ; 20 livres des fleurs rendent à peu 1[gr].7718 d'essence. Gênes importe quelquefois un peu de ce produit d'excellente qualité. Dans le sud de la France, les jardins de roses ne laissent pas d'occuper grandement l'attention, vers Grasse, Cannes et Nice ; ces villes produisent surtout de l'eau de rose ; il en est exporté une bonne quantité en Angleterre. L'essence obtenue par la distillation de la rose de Provence (*Rosa provincialis*) possède un parfum caractéristique dû à l'habitude des abeilles de transporter le pollen des fleurs de l'oranger dans les pétales des roses. La teneur en stéaroptène de l'essence française dépasse celle de l'essence turque ; 9 grammes de l'essence française cristallisent dans 1 litre d'alcool à la même température où cristallisent 18 grammes d'essence turque. Les meilleures fabriques sont à Cannes et à Grasse. Les fleurs n'y sont pas traitées pour l'essence, mais soumises à un procédé de macération dans de la graisse ou de l'huile ; 10 kilogrammes de roses sont nécessaires pour imprégner 1 kilogramme de graisse. Le prix des roses varie de 50 centimes à 1 fr. 25 par kilogramme.

Mais la source d'essence de roses ayant réellement une importance commerciale est une bande du territoire de l'ancienne Thrace ou de la Bulgarie moderne ; elle s'étend le long des pentes méridionales de la partie centrale des Balkans et se trouve limitée à peu près entre le 25[e] et le 26[e] degré de latitude est et entre le 42[e] et le 43[e] degré de latitude nord. Les principales fabriques sont à Philippopoli, Chirpan, Giopeu, Karadshah-Dagh, Kojun-Tepe, Eski-Sara, Jeni-Sara, Bazardshik ; le centre, la tête de ce mouvement industriel, Kazanlik (Kizanlik), est situé dans une magnifique plaine onduleuse, la vallée de Tunja. Le fait suivant donne la mesure de la production réalisée dans cette portion susmentionnée de territoire : sur 123 localités de la Thrace fabriquant de l'essence en 1877 (et il y en avait 140 en 1859) 42 appartiennent à cette circonscription. La seule ville produisant

de l'essence sur le versant septentrional des Balkans est Travina. Le terrain est partout de nature syénitique, sa décomposition a formé un sol éminemment fertile où la main de l'homme a peu à faire. La végétation, selon Baur, annonce un climat bien peu différent de celui de la Forêt-Noire; les plus hautes températures moyennes étant de 82° Fahrenheit le matin et de 68° Fahrenheit le soir. Les rosiers fleurissent d'une façon très-prospère et vivent longuement sur des côtes sablonneuses exposées au soleil (du côté sud et sud-est). Les fleurs venues sur ces fonds inclinés surpassent en cherté et en estimation les fleurs croissant dans des terres unies; elles sont de 50 pour 100 plus riches en huile, et l'huile est de meilleure qualité. Preuve de l'avantage d'un drainage complet. D'autre part, les plantations à hautes altitudes produisent moins d'huile, la congélation étant plus facile par suite de l'insuffisance de la chaleur d'été. Les contrées adossées aux montagnes ou situées sur les hauteurs sont parfois visitées par des froids rigoureux, destructeurs en partie ou en totalité de la récolte. Les cours d'eau occasionnent aussi des pertes considérables. Les buissons sont attaqués à intervalles et dans certaines parties par une rouille analogue à la maladie nuisible aux vignes du pays.

Les buissons sont plantés en forme de haies dans des jardins et des champs, à des distances convenables pour l'opération de la récolte. La main de l'homme intervient rarement. La plantation a lieu au printemps et en automne; les fleurs atteignent leur maturité en avril et en mai, et la moisson dure depuis mai jusqu'au commencement de juin. Les fleurs épanouies sont cueillies avant le lever du soleil, souvent avec le calice adhérent; les fleurs n'ayant pas à subir une distillation immédiate sont étalées dans des caves; mais toutes sont traitées le jour même où elles ont été arrachées. Selon Baur, les boutons se dévelopent-ils lentement en raison de l'humidité froide, ne sont-ils pas exposés beaucoup à la chaleur solaire à l'approche de la récolte, c'est alors une riche production d'essence ayant un point bas de solidification; mais le ciel est-il pur et la température élevée au moment de la récolte ou peu de temps après, il y a moins de production et elle se congèle plus facilement.

D'après Hanbury, au contraire, lors de la distillation des roses à Londres, l'eau des roses récoltées par un temps bien sec avait une huile très-volatile surnageant à la surface, et si la récolte avait eu lieu par un temps de pluie et de chaleur, il y avait peu ou absence complète d'huile volatile séparée.

Les fleurs ne sont pas saupoudrées ni soumises à aucun autre traitement avant d'être portées dans des paniers sur têtes d'hommes et de femmes et à dos d'animaux à l'appareil de distillation. Celui-ci se compose d'un alambic en cuivre étamé, dressé sur un demi-cercle de briques et chauffé par un feu de bois; par le sommet passe un tuyau d'étain rectiligne, traversant un tube, rempli constamment d'eau froide au moyen d'un conduit venant d'un ruisseau voisin. Ce tuyau est le condenseur.

Plusieurs alambics sont disposés ordinairement de la sorte ensemble, souvent à l'ombre d'un grand arbre. L'alambic est chargé de 25 à 50 livres anglaises de roses et non au préalable dépouillées de leurs calices; on y ajoute le double de leur volume d'eau de source. La distillation s'opère durant près d'une heure et demie; on obtient simplement de l'eau de rose très-huileuse (*ghyul-suyu*). Les fleurs remontées sont retirées de l'alambic; on emploie la décoction pour la prochaine distillation, à la place d'eau fraîche. Les premiers produits distillés provenant de chaque appareil sont mélangés et distillés ensemble, le sixième étant prélevé; le résidu remplace l'eau de source pour les opérations ultérieures. La liqueur distillée est recueillie dans des bouteilles à long col, de la contenance d'environ 1 gallon $^1/_4$ (5^{lit}.71). Elle y séjourne pendant un jour ou deux, à une température supérieure à 59° Fahrenheit. Durant ce temps-là, la majeure partie de l'huile, d'aspect fluide et brillant, est montée à la surface. On la recueille au moyen d'un petit entonnoir muni d'une grande anse et d'un petit orifice, et la vente en est ainsi facile.

L'eau de rose obtenue en dernier lieu est extrêmement odorante et est vivement appréciée sur place pour l'usage domestique et médical. La quantité et la qualité de l'essence dépendent beaucoup de la nature de l'eau affectée à la distillation.

Vient-on à employer une mauvaise eau de source, l'essence renferme beaucoup de

stéaroptène et offre moins de transparence, donne moins d'odeur. Baur évalue la moyenne de la production de 0.037 à 0.040 pour 100; d'après une autre autorité, 3,200 kilogrammes de roses rendent 1 kilogramme d'huile.

L'essence pure, soigneusement distillée, est d'abord sans couleur, mais ne tarde guère à devenir jaunâtre; son poids spécifique est de 0.87 à 72°.5 Fahrenheit; le point d'ébullition est 444° Fahrenheit; elle se solidifie entre 51°.8 et 60°.8 Fahrenheit, et même à une température plus élevée; elle est soluble dans l'alcool concentré et dans l'acide acétique. Les moyens les plus usuels et les plus logiques de reconnaître la qualité d'une essence consistent à déterminer l'odeur (1), le point de congélation (2) et la cristallisation. L'odeur ne peut être appréciée qu'après longue expérience. Une bonne huile se congèlerait bien en cinq minutes à une température de 54°.5 Fahrenheit; les additions frauduleuses abaissent le point de congélation.

En général, la seule matière employée à rehausser artificiellement la proportion de stéaroptène est, dit-on, le blanc de baleine; ce dernier corps se reconnaît par la propriété de se réduire en un gâteau solide et de fondre à 122° Fahreinheit; le stéaroptène fond à 91°.4 Fahrenheit. Peut-être la cire très-fine se laisserait-elle plus difficilement découvrir.

Il est bien moins aisé de constater la fraude pratiquée par l'addition d'huiles essentielles hétérogènes, et cette fraude est bien plus répandue. En effet, le neuvième de l'essence de Bulgarie seulement échapperait à ce fléau particulier de la sophistication. Les huiles affectées à cet indigne usage sont des huiles grasses (*Andropogon* et *Cymbopogon spp.*) notamment l'huile produite par l'*Andropogon Schœnanthus*, appelée *idris-yaghi* par les Turcs, et communément connue des Européens sous le nom d'*huile de géranium;* cependant elle est entièrement différente de la véritable huile de géranium. On pratique généralement cette fraude en arrosant de cette huile les feuilles de rose avant le procédé de la distillation. Cette substance est produite sur une vaste échelle dans le voisinage de Delhi; on l'exporte en Turquie par l'Arabie. Les Arabes la débitent à Constantinople dans de larges vases en forme de vessies et en cuivre d'étain, de la contenance d'environ 120 livres.

Cette substance étant elle-même d'ordinaire frelatée avec une huile grasse, il faut la purifier avant de l'employer. Cela se fait de la manière suivante : l'huile crue est à maintes reprises agitée avec de l'eau acidulée par du jus de citron de laquelle on la sépare quand elle a reposé pendant un jour. L'huile lavée est mise dans deux soucoupes, exposée convenablement au soleil et à l'air pour perdre peu à peu son odeur révélatrice.

Le printemps et l'automne sont les meilleures saisons pour l'opération, elle demande deux à trois semaines, selon l'état de l'atmosphère et la qualité de l'huile. Les caractères généraux de cette huile ressemblent éminemment à ceux de l'essence de roses; l'odeur elle-même a quelque chose d'idendique; aussi est-il impossible de démêler ces deux substances. La proportion du mélange hétérogène varie seulement de 80 à 90 pour 100. L'unique sauvegarde consiste à payer un bon prix et à traiter avec des Sociétés d'honnête réputation, par exemple MM. Papasoglu, Manoglu et fils, Ihmsen et Cie, Holstein et Cie, à Constantinople.

L'essence est mise dans des flacons renflés en cuivre étamé, appelés *kunkumas*, de la contenance de 1 à 10 livres et enveloppés dans des draps blancs laineux. D'ordinaire le contenu est transporté à Constantinople dans de petites bouteilles dorées de manufacture allemande pour exportation. La récolte de l'essence de Bulgarie, durant cinq années, de 1867 à 1871, a été évaluée, en moyenne, un peu au-dessous de 400,000 *méticals*, miskals ou midkals, c'est-à-dire 4,226 livres; la récolte de 1873 a été bonne; elle était chiffrée à 500,000, valeur d'environ 700,000 livres sterling. La récolte de 1880 dépassait 1,000,000 de livres sterling; toutefois les roses elles-mêmes n'étaient pas évaluées comme en 1876. Environ 300,000 *méticals* d'essence, chiffrés à 932,007 livres sterling, ont été exportés, en 1876, de Philippopoli principalement en France, en Australie, en Amérique et en Allemagne.

VARIÉTÉS

Moyens de reconnaissance des falsifications d'huile d'olive par mélange d'autres huiles.

Procédés employés par M. de la Souchère,

Directeur du laboratoire municipal de la ville de Marseille.

Les huiles employées à Marseille pour altérer l'huile d'olive se bornent à un petit nombre, savoir : l'huile de colza, de sésame, de coton et d'arachide. Dans ce qui suit, il ne sera question que de ces huiles-là, espérant toutefois que, sur d'autres points de la France, on arrivera à établir pour d'autres huiles des caractères nets et tranchés comme ceux qui vont suivre :

Reconnaissances qualitatives. — 1° L'huile de colza, comme toute autre huile provenant de graines de crucifères, contient du soufre au nombre de ses éléments. Il suffit donc de former un sulfure de nuance accusée qui dénote la présence d'une huile de crucifère quelconque. Voici comment nous procédons :

10 grammes de l'huile à vérifier sont saponifiés dans une capsule de verre, à l'aide d'une dissolution alcoolique de potasse caustique exempte d'hydrogène sulfuré. On agite avec une spatule d'argent, et, si celle-ci noircit, la présence de l'huile de crucifère est révélée.

2° L'huile de sésame est reconnue par un moyen tout aussi simple. On additionne d'un petit morceau de sucre de l'acide hydrochlorique à 23 degrés. Ainsi préparé, il est ajouté à partie égale de l'huile à essayer. Ce mélange est fortement agité, et les moindres traces de l'huile de sésame sont révélées par la couleur rouge qui se manifeste, et, après le repos, elle persiste dans le liquide que l'huile surnage.

3° Passons à l'huile de graines de *coton* : le moyen employé n'est pas plus compliqué que le précédent. Il consiste à ajouter à l'huile à essayer partie égale d'acide azotique à 40 degrés. Ce mélange, agité fortement, prend une couleur de café plus ou moins foncée.

4° Pour ces trois cas, les moyens empiriques indiqués suffisent amplement pour opérer avec certitude ; mais, pour l'huile d'*arachide*, l'opération se complique. Il faut procéder à une sorte d'analyse complète pour ainsi dire.

L'huile à essayer est traitée par une dissolution alcoolique de potasse caustique. Le savon formé est séparé le mieux possible. On le chauffe de manière à volatiliser l'alcool, puis on le reprend par la quantité d'acide hydrochlorique nécessaire pour saturer la potasse. Le corps gras surnageant, qui n'est autre chose que l'acide arachidique, est recueilli et dissous dans l'alcool bouillant. Cette dissolution refroidie laisse précipiter l'acide arachidique, facilement reconnaissable sous la forme d'un dépôt blanc nacré qu'il affecte.

Ce sont là les seules huiles employées pour les mélanges, et l'huile de graines de colza est la seule en usage parmi celles de crucifères, à cause de son bon marché relatif.

Reconnaissances quantitatives. — En partant des densités connues des huiles employées, les quantités sont simplement reconnues en employant la formule de la règle d'alliage.

Les densités de ces diverses huiles sont les suivantes :

1° Huile d'olive de 1re pression....... 915.3

C'est celle qui est presque uniquement employée.

Huile d'olive de 2e pression 915.6
— de 3e pression 916

Au besoin, le praticien les distingue à simple vue.

	Densité.
2° Huiles de graines de colza	914.20
3° — de sésame	922.50
4° — de coton.......	923
5° — d'arachides.....	917

Cela posé, la densité d'une huile quelconque essayée indique avec une précision suffisante la composition du mélange en employant l'oléomètre de Lefebvre, qui permet d'apprécier des centièmes de degré.

On constate ainsi les résultats suivants :

L'huile d'olive = 100 : les autres huiles égalent 10, 20, 30, 40, 50.		Densités des mélanges. 10/100	20/100	30/100	40/100	50/100
Huile de colza.	Densité = 914.2......	915.19	915.08	914.97	914.86	914.75
— de sésame.	— = 922.5......	916.02	916.74	917.41	918.18	918.90
— de coton.	— = 923........	916.07	916.84	917.61	918.38	919.15
— d'arachides.	— = 917	915.47	915.64	915.81	915.98	916.15

J'ajoute, en terminant, les densités d'autres huiles pour en faire usage au besoin, bien qu'elles ne soient pas employées à Marseille :

Huiles de graines de pavot............	Densité = 924
— de moutarde blanche..	— = 913.6
— de navette...........	— = 915.1
— de noix..............	— = 926
— de chènevis..........	— = 925.5
— de lin	— = 932.5
— de faîne..............	— = 920

Séparation et dosage de l'alumine et des oxydes de fer et de chrome.

Note de M. Ad. Carnot, présentée à l'Académie des sciences.

Le problème de la séparation et du dosage de l'alumine et de l'oxyde de fer est de ceux qui se présentent le plus fréquemment dans l'analyse des minéraux et des produits métallurgiques. Rivot et H. Sainte-Claire Deville en ont donné des solutions, qui sont satisfaisantes, lorsque les deux oxydes peuvent être préalablement isolés de toute autre substance; mais les méthodes enseignées par ces maîtres regrettés ne peuvent point s'appliquer en présence de l'acide phosphorique ; elles ne donnent aussi que des résultats douteux, quand l'un des deux oxydes est en proportion très faible dans le mélange.

Ces conditions défavorables se trouvent précisément réunies dans plusieurs minéraux ou minerais et dans beaucoup de produits d'art : fontes, laitiers, scories d'affinage, scories Bessemer, etc.

La difficulté est telle, pour les fontes notamment, que, tout en y soupçonnant la présence de l'aluminium; on renonce presque toujours à le rechercher et même à en constater la présence.

J'ai tenté de résoudre cette difficulté, et je suis arrivé à une méthode qui me semble donner de bons résultats. Elle est fondée : d'une part sur l'action depuis longtemps connue de l'acide tartrique, qui maintient l'alumine en dissolution dans une liqueur ammoniacale, pendant que le fer peut en être précipité à l'état de sulfure; de l'autre sur la propriété du phosphate d'alumine d'être sensiblement insoluble, même en présence de l'acide tartrique, dans une liqueur très faiblement acide, portée à l'ébullition.

Les deux oxydes étant en dissolution azotique ou chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique pur (1 gramme environ) ou du bitartrate de potasse, puis de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que la liqueur devienne bien limpide. On y verse alors du sulfhydrate d'ammoniaque, on agite et on laisse déposer le sulfure de fer, qu'on reçoit

et lave sur un filtre. La séparation est ainsi parfaitement nette, pourvu que le précipité ne soit pas assez volumineux pour retenir par adhérence une proportion appréciable d'albuminé.

On peut doser le fer en poids, ou par une méthode volumétrique.

Pour doser l'alumine, on ajoute, selon sa proportion présumée, une quantité plus que suffisante de phosphate de soude, puis on décompose la liqueur sulfhydratée par l'acide chlorhydrique en léger excès (1 centimètre cube environ au delà de la saturation exacte), on ajoute 4 grammes à 5 grammes d'acétate de soude et on porte à l'ébullition. On maintient vers 100 degrés pendant une ou deux heures, en laissant la dissolution se concentrer; puis on jette sur un filtre et on lave quelques instants à l'eau bouillante.

Pour enlever l'acide tartrique dont le précipité est imprégné, il faut redissoudre par l'acide azotique étendu d'eau, neutraliser presque par de l'ammoniaque, ajouter quelques gouttes d'acide phosphorique et 2 grammes ou 3 grammes d'acétate d'ammoniaque, enfin porter à l'ébullition pendant une heure.

Le précipité qui se forme est gélatineux; mais il y a si peu de sels fixes dans la liqueur, qu'après un court lavage à l'eau bouillante il n'en reste pas de traces sensibles dans le précipité. On peut incinérer, sans détacher la matière du filtre. Le phosphate est blanc, pulvérulent, facilement soluble dans l'acide azotique étendu et à froid. Il répond exactement à la formule PhO^5, Al^2O^3 et renferme par conséquent 42,04 pour 100 d'alumine.

Il convient d'opérer les précipitations en liqueurs peu étendues et de laver avec peu d'eau, chauffée à 100 degrés, pour rendre les parties aussi faibles que possible; car le phosphate n'est pas complètement insoluble; mais 100 centimètres cubes d'eau bouillante dissolvent en réalité moins de 0gr.001 du composé.

Les formiates peuvent être employés à la place des acétates correspondants; ils ne donnent pas de résultats sensiblement différents.

J'ai même constaté que la précipitation peut se faire aussi d'une manière complète avec l'acide tartrique seul, sans addition d acétate ou de formiate alcalin; mais le précipité est plus difficile à laver.

Voici quelques exemples des résultats obtenus avec les acétates, après séparation du fer au moyen de l'acide tartrique et du sulfhydrate. L'alumine était ajoutée sous forme d'une dissolution d'azotate, dont 20 centimètres cubes avaient laissé, par évaporation et calcination, 0gr.377 d'alumine pure.

Avec 5 centimètres cubes de cette dissolution, j'ai eu 0gr.163 de phosphate d'alumine, correspondant à 0gr.0685 d'alumine (au lieu de 0.0692); avec 10 centimètres cubes, 0gr.330 de phosphate répondant à 0,1387 d'alumine (au lieu de 0,1385).

Je me propose de revenir très prochainement sur l'application de la méthode à la recherche de l'aluminium dans les fontes. Je n'ajouterai aujourd'hui que quelques mots, pour faire remarquer que la précipitation de l'alumine à l'état de phosphate peut également servir à la séparation de cette base et de l'oxyde de chrome.

Il faut d'abord transformer cet oxyde en acide chromique par fusion avec de la potasse pure et du nitre, puis dissoudre et acidifier légèrement la liqueur par l'acide azotique; on ajoute alors un peu de phosphate de soude, 4 grammes à 5 grammes d'acétate de soude et on porte à l'ébullition. Lé phosphate d'alumine est seul précipité; on le lave avec un peu d'eau bouillante pour entraîner tout l'acide chromique, on dissout de nouveau dans l'acide azotique et on termine comme ci-dessus le dosage de l'alumine.

On verse peu à peu dans la liqueur bouillante assez d'azotate d'alumine pour précipiter tout l'acide phosphorique, on fait bouillir une demi-heure et on filtre.

La liqueur acétique, après refroidissement, est additionnée d'acétate de plomb; tout l'acide chromique est alors précipité et dosé à l'état de chromate de plomb.

Déterminations de l'ammoniaque dans l'analyse de l'eau.

Par M. William Henry Watson.

Lorsqu'on étudie les eaux par rapport à l'ammoniaque, il est souvent nécessaire, à

raison de la présence des matières en suspension, de filtrer le liquide avant de le distiller. Aussi, je me suis demandé si la quantité d'ammoniaque, ordinairement désignée sous le nom d'*ammoniaque libre*, était sensiblement modifiée par ce travail préliminaire. Bien entendu, on pouvait s'attendre à voir le simple fait de séparer les matières en suspension modifier seulement cette portion de l'ammoniaque, qui se décèle après traitement par solution alcaline de permanganate de potassium; mais j'ai constaté en maintes circonstances que la quantité d'ammoniaque libre est notablement aussi affaiblie.

1. Spécimen d'eau contenant 4gr.26 de matière floconneuse en suspension pour 4 litres, dont 3gr.18 restent après échauffement :

	Proportions par million.
Ammoniaque libre avant la filtration.......	0.430
— après —	0.370
Expulsé par la filtration.......	0.060

2. Spécimen d'eau contenant 3gr.05 de matière en suspension, dont 1gr.50 restent après échauffement :

	Proportions par million.
Ammoniaque libre avant filtration........	0.318
— après —	0.250
Différence.........	0.068

Quant aux eaux où il n'y a pas de matière en suspension, je n'ai pas constaté une diminution sensible dans la quantité d'ammoniaque libre par suite de filtration. Il est dès lors évident que la matière en suspension, éliminée par filtration, comme on le voit dans les expériences indiquées, entraîne de l'ammoniaque absorbée dans sa substance.

On a établi une nouvelle série d'expériences en infusant des tranches de bœuf frais dans l'eau et en maintenant l'infusion durant plusieurs jours jusqu'à décomposition. Une substance floconneuse, au bout de six jours, s'était formée dans l'infusion; on a fait les déterminations de l'ammoniaque avant et après filtration, et l'on a obtenu les résultats suivants :

	PROPORTIONS PAR MILLE	
	Avant.	Après.
Expérience 1..............	0.050	0.038
— 2.............	0.048	0.038
— 3.............	0.058	0.040

Sans doute, la quantité d'ammoniaque alors enlevée à l'eau et susceptible d'être éliminée avec la matière en suspension dépend de la nature à la fois chimique et physique de cette dernière. Cependant, il paraîtrait bon d'établir en règle que, dans les eaux contenant des matières en suspension, des quantités séparées d'eau furent prises pour les déterminations respectives de l'ammoniaque *libre* et de l'ammoniaque *albuminoïde*. De la sorte, on emploierait l'eau primitive non filtrée en vue de l'ammoniaque libre, tandis que l'on prendrait pour l'ammoniaque albuminoïde l'eau préalablement filtrée. Dans ce dernier cas, nul besoin de noter l'ammoniaque libre.

Analyse du bisulfure de carbone.

Par M. H. Macagno.

Quand l'on ajoute graduellement du bisulfure de carbone à une solution de potasse dans de l'alcool pur, il se forme un xanthate de potassium, suivant l'équation :

$$C^2H^2HO + KHO + CS^2 = KC^2H^5COS^2 + H^2O$$

Cette solution alcoolique, saturée d'acide acétique et traitée par une goutte de sulfate de cuivre, donne un précipité brunâtre de xanthate de cuivre, qui se transforme rapidement en flocons jaune brillant de xanthate cuivreux. Ce sel est insoluble dans l'eau et dans les acides hydratés.

La formation du xanthate de cuivre a été employée pour découvrir le bisulfure de carbone dans le gaz de houille que l'on fait passer à travers la potasse alcoolique. La même réaction peut, à mon avis, servir à l'analyse commerciale du bisulfure de carbone ou à l'évaluation de ce composé dans l'air des couches de terroir, quand on l'emploie comme remède contre le *phylloxera*. A l'effet d'obtenir une méthode quantitative, je me suis efforcé de déterminer dans le xanthate de cuivre la quantité de cuivre correspondant au bisulfure de carbone employé.

Quatre essais sur 100 centimètres cubes d'une solution alcoolique, contenant 1 gramme de bisulfure de carbone par litre, m'ont donné la quantité suivante d'oxyde de cuivre (CuO) brulée dans un creuset de platine :

0gr.0526
0gr.0520
0gr.0516
0gr.0512

Moyenne : CuO = 0gr.0518 pour 0gr.10 de bisulfure.

Il y a beaucoup d'inconvénient dans ce genre d'analyse, qui requiert un long temps et bien des manipulations délicates.

C'est pourquoi j'ai entrepris des recherches par un procédé volumétrique.

Une goutte de ferrocyanure de potassium, versée sur un plateau blanc, net et effleurée par un petit bâton en verre, humecté d'une solution neutre et alcoolique de xanthate de potassium, donne un composé parfaitement blanc ; mais si l'acide xanthique a été précipité comme le xanthate de cuivre et si une petite quantité de cuivre est en présence, la goutte de ferrocyanure devient brun rouge, car il se produit le précipité bien connu des sels de cuivre.

Ce fait suggère un moyen simple de déterminer la totalité de l'acide xanthique, par une solution décinormale de cuivre, que nous pouvons facilement préparer en dissolvant, dans 1 litre d'eau, 12gr.47 de sulfate de cuivre cristallisé, préalablement pesés et serrés dans du papier brouillard. Avec cette méthode, j'ai obtenu les résultats suivants :

Bisulfure de carbone mélangé avec solution de potasse alcoolique	Solution décinormale de sulfate de cuivre.
gr.	c. c.
0.10	13.2
0.15	19.7
0.20	26.2
0.15	19.8
0.10	13.1
0.30	39.5
1.00	131.5

D'où nous concluons que :

Pour 1 centimètre cube de $\frac{n}{10}$ de solution de cuivre, il y a 0gr.0076 de bisulfure de carbone, c'est-à-dire $^1/_{10000}$ de son poids moléculaire.

A mon sens, ce procédé ne rendrait pas un médiocre service dans l'analyse commerciale du bisulfure de carbone, pour la constatation de la frelaterie avec d'autres liquides, et aussi pour l'évaluation de la quantité de sa vapeur dans les composés gazeux.

L'indigo artificiel en application;

Par M. M. Prud'homme.

Ce corps vient de faire son apparition industrielle. Il est livré depuis le mois d'avril à la consommation, par la *Badische Anilin und Soda-Fabrik*, concessionnaire des brevets de M. Baeyer, qui n'snt guère qu'un an de date.

L'acide phénylpropiolique orthonitré est vendu sous forme de pâte, de teneur 25 pour 100, au prix de 15 fr. 75 c. le kilogramme.

Les renseignements qui suivent, sur son mode d'application, ne sont autres que ceux communiqués aux fabriques d'impression sur tissus. par la B. A. S. Fabrik.

Comme l'indique l'auteur dans son Mémoire, il faut le concours simultané d'un alcali et d'un corps désoxydant pour opérer la transformation en indigotine.

$$C^9H^5AzO^4 + H^2 = C^8H^5AzO + CO^2 + H^2O$$

M. Baeyer, dans ses brevets, conseille l'emploi d'un mélange de glucose et d'un carbonate alcalin.

Comme réducteur, le xanthate de soude; comme alcalin, le borax, sont jusqu'à présent les corps qui semblent le plus avantageux.

Une couleur d'impression pour bleu foncé se prépare ainsi : on triture ensemble :

40 grammes acide orthonitrophénylpropiolique à 25 pour 100.
10 — borax finement pulvérisé.

La masse, primitivement fluide, s'épaissit par suite de la formation d'un sel. On y ajoute alors :

70 grammes, épaississement à l'amidon blanc,

et immédiatement avant d'imprimer la couleur :

15 grammes xanthate de soude.

Les nuances claires s'obtiennent en coupant la couleur-mère précédente avec un épaississant à l'amidon, renfermant 100 grammes de xanthate de soude par litre.

Il faut éviter, après l'impression, que les pièces ne restent en contact avec les plaques de fer, chauffées à la vapeur, sur lesquelles elles passent pour se sécher. La couleur se développe sur le tissu à la manière du noir d'aniline, mais sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la vapeur ou une élévation de température. Bien au contraire, l'action de la vapeur à 100 degrés est nuisible, et l'indigo artificiel, non plus que l'indigo naturel, ne résiste bien à un vaporisage prolongé.

La couleur une fois développée, ce qui demande au maximum quarante-huit heures, les pièces sont lavées à la machine, puis passées en eau bouillante, ou mieux, dans un bain de cristaux de soude à 1 pour 100 pendant une demi-heure environ. Ce traitement a pour objet de faire disparaître une odeur très-désagréable que répandent les pièces par suite de la formation d'un produit d'oxydation du xanthate, d'un éther entraînable par la vapeur d'eau, mais insoluble dans les dissolvants. Après cette opération, on donne un savon léger. Les savons bouillants nuisent à la beauté de la couleur. L'adragante est un épaississant peu convenable. La gomme, et encore plus l'amidon grillé, affaiblissent la couleur.

Au lieu de borax, on peut aussi employer l'acétate de soude, 10 à 15 grammes pour 40 grammes d'acide phénylpropiolique nitré, ou les carbonates de sodium et de potassium, à raison de 4 à 5 grammes pour la même dose. On doit éviter la moindre trace de soude ou de potasse caustique.

La couleur renfermant le xanthate se conserve quelques heures sans altération, puis devient grise, mais non bleue, comme on eût pu le croire *à priori*. L'acide phénylpropiolique nitré, au contraire, se conserve très-bien en présence du borax. Aussi ne faut-il ajouter le xanthate qu'au fur et à mesure des besoins de l'impression. Ce qui reste dans

le châssis de l'imprimeur est protégé contre une décomposition ultérieure par une addition de couleur sans xanthate. On compose ainsi une couleur qui peut ne renfermer que de très-petites quantités de ce corps, et qui se conserve bien.

On peut, à la couleur en question, associer du noir d'aniline, du cachou et les mordants ordinaires d'alumine et de fer, couleurs qui se fixent en même temps que le bleu, ou mordants qu'on peut ensuite teindre en alizarine.

Dans certains cas, il sera plus commode de foularder les pièces en solution de xanthate de soude, à raison de 150 à 200 grammes par litre, et d'imprimer la même couleur que précédemment, mais sans xanthate.

La composition de la couleur au xanthate de soude a été récemment modifiée : au lieu du sel de soude, on emploie le sel de zinc, qu'on prépare par double décomposition avec le xanthate de soude et le sulfate de zinc.

40 grammes		acide phénylpropiolique nitré à 25 pour 100.
10	—	borax.
70	—	épaississant à l'amidon.
35	—	xanthate de zinc en pâte.

On imprime sur tissu préparé en carbonate de potasse (200 grammes par litre), on sèche, on suspend quarante-huit heures à l'étendage froid. On lave à froid, puis on passe à l'acide sulfurique à 2° Baumé, on lave et on savonne. Cette couleur a l'avantage de se conserver.

Mulhouse, 9 juin 1881.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Sur l'action des éléments cuivre-zinc sur les nitrates. — Recherche de l'acide nitrique dans l'analyse des eaux.

Par W. Williams.

On introduit quelques rubans de zinc dans un flacon à large goulot et se fermant bien, et on les recouvre avec une solution de sulfate de cuivre à 3 pour 100.

Lorsque le zinc s'est revêtu d'une couche de cuivre suffisamment épaisse, on sépare le liquide, on lave l'élément zinc-cuivre avec de l'eau; puis on l'arrose avec l'eau qu'il s'agit d'analyser.

On remplit complètement le flacon avec cette eau, on le bouche et on l'abandonne dans un endroit dont la température est de 24 degrés, jusqu'à l'entière réduction des nitrates.

On soutire le liquide et on le titre par la méthode de Nessler.

Il est bon d'employer 1 centimètre carré de zinc par 200 centimètres cubes d'eau pouvant renfermer environ 500 millièmes d'ammoniaque.

En saturant préalablement l'eau avec de l'acide carbonique ou en l'additionnant d'un peu de chlorure de sodium, on accélère considérablement la réaction, qui peut alors s'achever en quelques heures.

Les nitrates semblent d'abord se transformer en nitrites et ensuite en ammoniaque. Dès que l'eau ne renferme plus de nitrites, la transformation ammoniacale est complète.

On peut très-facilement reconnaître ce moment au moyen d'une solution de métaphényldiamine, qui produit avec l'acide nitrique une coloration jaune intense.

Si l'eau contenait de la chaux, elle se troublerait par le réactif de Nessler. Dans ce cas, il suffit de précipiter d'abord la chaux par un peu d'acide oxalique et de laisser déposer. L'eau devient limpide et ne sera plus troublée par la nitrification.

La transformation des nitrates en ammoniaque est considérablement retardée par une

basse température. La présence des alcalis agit dans le même sens. Au contraire, le chlorure de sodium et l'acide carbonique ont une influence accélératrice.

L'auteur a construit des tables indiquant la teneur du liquide en acide nitrique et ammoniaque dans les différents moments de la réaction.

Par son procédé, l'auteur a notablement abrégé la méthode de Frankland-Armstrong; il a de plus rendu superflu l'emploi de l'acide sulfureux.

(*Chemical News*, vol. XLIII, p. 69, et *Chemische Zindustrie.*)

Nouvel indicateur alcalimétrique.

Par W. Laugbeck.

Une solution de 1 partie de nitrophénol dans 10000 parties d'eau est parfaitement incolore. L'addition d'une trace d'un alcali y produit une coloration jaune bien prononcée. Cette réaction, d'une extrême sensibilité, n'est évidemment applicable que si les solutions sont absolument incolores, comme, par exemple, dans les cas où il s'agit de reconnaître le degré de dureté d'une eau.

A cet effet, dissolvez 1 partie de nitrophénol dans 500 d'eau distillée. Préparez une solution potassique et une solution d'acide acétique, l'une et l'autre normales, au centième. Versez 100 centimètres cubes d'eau distillée dans un flacon de Nessler, une quantité égale dans un second flacon, et enfin la même quantité de l'eau à examiner dans un troisième flacon. Introduisez dans chaque vase 5 centimètres cubes de la solution de nitrophénol. L'eau distillée restera presque complètement incolore, tandis que l'eau ordinaire prendra une teinte jaune plus ou moins foncée, suivant son degré de dureté.

On verse alors dans le flacon d'eau distillée, de la solution potassique avec une burette, jusqu'à ce qu'elle prenne la couleur qui vient d'être produite dans l'eau ordinaire. Chaque centimètre de la solution employée correspond à 0.00028 d'oxyde de calcium. Pour contrôler ce résultat, on verse de la solution d'acide acétique jusqu'à ce que le liquide reprenne sa couleur primitive, c'est-à-dire qu'il redevienne presque incolore. La quantité nécessaire pour cela doit être égale à celle de la potasse versée précédemment. On peut de même, dans le titrage de l'eau ordinaire, faire la preuve par l'acide acétique. Chaque centimètre cube de cette solution correspond alors à 0.0005 de carbonate de chaux.

(*Chemical News*, vol. XLIII, p. 161.)

Essais des phénols et de l'acide phénique.

Par E. Waller.

On sait que le goudron de houille renferme les corps suivants : bases : ammoniaque, méthylamine, éthylamine, aniline, quinoline, picoline, pyridine, toluidine, etc.; acides : (acide acétique), acides rosolique et brunolique, substances qui sont de véritables phénols, bien qu'elles portent le nom d'acides : phénol, crésol, florol, thymol, etc.; substances neutres : benzol, toluol, cumol, cymol (liquide), anthracène, chrysène, pyrène (solide).

Pour obtenir le phénol brut, on procède généralement, en Angleterre, de la manière suivante :

L'huile légère qui bout au-dessous de 175 — 200° centigrades est soumise d'abord à un traitement par la vapeur qui en sépare ce qu'on appelle *la naphte du goudron de houille*. Ce qui reste contient la presque totalité du phénol de la houille. On en relève le phénol au moyen d'une solution aqueuse d'un alcali.

On sépare cette solution et on précipite le phénol par un acide.

On désigne souvent l'acide phénique ou le phénol sous le nom de *créosote du goudron*, et, assez fréquemment, on en mélange la véritable créosote. Ce mélange se reconnaît par la réaction sur la glycérine. Le phénol et le crésol se dissolvent dans la glycérine, la

créosote y est insoluble. Le phénol précipite une solution de collodion, ce que ne fait pas la créosote. Enfin, la solution de créosote est colorée en jaune brun par quelques gouttes de perchlorure de fer qui, dans une solution de phénol, produit une coloration bleue tirant sur le violet.

Fluckiger décèle la présence du phénol dans la créosote en chauffant une solution aqueuse du produit à examiner avec le quart de son volume d'ammoniaque. On humecte avec cette solution la paroi intérieure d'un creuset de porcelaine, que l'on expose ensuite à l'action de la vapeur de brome. S'il y a du phénol, il se produit une belle couleur bleue, tandis que la créosote seule prend une teinte vert sale. Un excès de brome empêche cette réaction.

L'essai bien connu par le bois de sapin est tout à fait incertain.

Voici les méthodes qu'on a préconisées pour essayer le phénol, en faisant abstraction de la créosote qui pourrait y exister.

On additionne la solution aqueuse du phénol avec le quart environ de son volume d'eau ammoniacale, puis on y ajoute une solution de chlorure de chaux. Ce mélange étant chauffé, il se colore en vert foncé, s'il renferme seulement $^1/_{5000}$ de phénol.

Lorsqu'à une solution aqueuse de phénol on ajoute de l'acide nitrique, elle prend, sous l'influence de la chaleur, une couleur jaune, par suite de la formation d'acide picrique. Mais d'autres substances forment également cet acide avec l'acide nitrique et, par conséquent, cet essai n'est pas probant.

Quelques expérimentateurs ont proposé une solution de mercure dans l'acide nitrique ou encore le réactif de Millon, qui est une solution du même métal dans l'acide nitrique fumant. Cette solution, mélangée au phénol aqueux, donne rapidement une liqueur colorée en rouge de sang intense. On pourrait par ce moyen démontrer la présence de 1 partie de phénol dans 200,000 parties d'eau.

En versant lentement une solution de phénol dans l'acide sulfurique concentré, la couche de contact est colorée d'abord en bleu-vert, puis en rouge.

En ajoutant à la solution phéniquée de l'acide sulfurique mélangé de 10 pour 100 d'acide molybdique, on obtient une couleur bleuâtre qui passe rapidement au rouge violet. Par ce moyen, on décèlerait de petites quantités de phénol dans la créosote.

Polacci recommande le bichromate de potasse en mélange avec de l'acide sulfurique concentré. Il se forme une couleur brune que l'on peut attribuer à la réduction de l'acide chromique et qui pourrait aussi bien être produite par d'autres matières organiques.

D'après une autre méthode, on introduit dans un tube à réaction 10 grammes de chlorate de potasse en poudre, et on le recouvre d'une couche de 2 centimètres d'acide chlorhydrique concentré. On laisse le gaz se dégager pendant une demi-minute, puis on additionne la liqueur de une fois et demie son volume d'eau et on chasse le gaz au moyen d'un courant d'air.

On verse le tout dans l'ammoniaque et on ajoute quelques gouttes du liquide à essayer. S'il renferme du phénol, la couche ammoniacale prend une teinte rosée, rouge de sang, rouge brun ou brun foncé, suivant la quantité de phénol. On découvrirait ainsi 1 partie de phénol dans 12,000 parties de solution.

L'eau de brome produit dans une solution aqueuse de phénol un précipité blanchâtre et épais de phénol tribromé, qui se redissout dans la liqueur, si l'eau de brome était en petite quantité. En ajoutant de cette eau, le précipité se reproduit. Cette réaction serait sensible jusqu'au 43 millième.

Le précipité est soluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone et les liquides alcalins.

Les phénols homologues, ainsi que l'aniline, la toluidine, la quinine, la morphine, produisent des précipités semblables.

En traitant le phénol tribromé par l'amalgame de sodium, on reproduit le phénol, reconnaissable à son odeur.

Chemical News, vol. XLIII, p. 150.)

Séparation du sulfure de carbone de la benzine du commerce.

Par B. Nickels.

Ce procédé a pour base la méthode indiquée par H. Macagno pour analyser le sulfure de carbone à l'aide d'une solution d'hydrate de potasse dans l'alcool absolu. On sait que lorsque la benzine renferme seulement de 1 à 2 pour 100 de sulfure de carbone, son appréciation par le point d'ébullition devient très-incertaine, celui-ci s'abaissant sensiblement. Voici comment on procède pour séparer ce sulfure de carbone.

Si la benzine à essayer est, par exemple, de 90 pour 100 environ, on ajoute à 200 centimètres cubes de benzine 20 centimètres cubes d'une solution d'hydrate de potasse dans l'alcool absolu, saturée à chaud, et l'on agite vivement à plusieurs reprises pendant deux heures. Il se sépare du sulfocarbonate de potasse en cristaux groupés à la manière des barbes de plume. On isole la benzine par le filtre, on la lave deux fois avec son volume d'eau; puis on l'agite avec un peu de plâtre en poudre, afin d'éloigner l'eau absorbée.

Après ce traitement, la benzine ne conserve plus aucune odeur d'ail; on constate, en outre, une diminution de son poids spécifique, qui, au lieu de 0.885, n'est plus que 0.882 ou 0.880, s'il s'agit d'une benzine de 90 degrés.

En même temps, le point d'ébullition descend de 35 pour 100 et même plus, au 85^e^ point (85 point) ou 10-12 pour 100. Toute l'opération s'exécute dans l'espace de deux heures et demie; elle complète l'essai de la benzine et ne tardera pas à être adoptée dans l'industrie.

La température d'ébullition de la benzine ainsi traitée varie entre des limites plus restreintes. Dès lors, la composition du liquide peut être déterminée avec plus de certitude.

L'essai plus approfondi de la benzine peut également s'effectuer par la recherche du poids spécifique. En effet, la benzine du commerce est formée d'un mélange d'hydrocarbures homologues qui, par leur réunion, ne subissent ni condensation, ni dilatation. Donc, le poids spécifique de ce mélange est exactement la moyenne des poids spécifiques des éléments.

Au lieu de l'alcool absolu, on pourrait employer l'alcool méthylique ordinaire, à l'aide duquel on parvient également à retirer à la benzine son sulfocarbure. Mais alors, au lieu d'une substance cristalline, il se sépare un liquide visqueux et brun. L'alcool, dans ce cas, pourrait être régénéré par la distillation des eaux qui ont servi au lavage de la benzine.

Par la rectification ordinaire, le sulfure de carbone ne peut être isolé, on le sait, que jusqu'à 1 ou 2 pour 100. Il est vrai que la colonne à rectification qui est en usage sur le continent permet d'obtenir cette séparation, mais cette disposition est assez incommode.

(*Chemical News*, vol. XLIII, p. 148.)

Sur les métaux du platine.

Par Th. Wilm.

Les recherches de Th. Wilm sur les métaux du platine ont fait ressortir les faits suivants :

1° Ces métaux, et notamment le palladium et le rhodium, précipités par le fer, le zinc, l'hydrogène ou le formiate de soude, sont très-solubles dans l'acide chlorhydrique au contact de l'air.

2° Le rhodium pur possède un pouvoir absorbant considérable pour l'hydrogène et qui est à peine égalé par celui du palladium.

3° Les métaux du platine obtenus par réduction dans une solution renfermant du plomb ou du cuivre ne sont jamais purs, mais renferment toujours une certaine proportion de ces métaux.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 629).

Décoloration et désinfection des alcools.

Les alcools de mauvaise qualité sont soumis à la distillation en mélange avec des carbures d'hydrogène ou des corps gras d'origine animale ou végétale. Entre l'appareil distillatoire et le réfrigérant, il est bon d'intercaler un réservoir renfermant les graisses à l'état liquide. Les alcools bouillant à une basse température parviennent seuls dans le réfrigérant.

Dans la rectification des eaux-de-vie, le corps gras est introduit directement dans l'alambic. La masse purifiée par l'alcool est reproduite.

Ce procédé peut servir aussi dans le but inverse, c'est-à-dire pour purifier les graisses.

La graisse mélangée d'alcool est chauffée pendant un temps assez long; les matières colorantes et odorantes se séparent alors en une couche. On soutire l'alcool et on le traite par le noir animal et la distillation.

La graisse est débarrassée de l'alcool qu'elle retient par la compression ou par la vapeur. On nettoie le charbon employé en le lavant avec l'eau-de-vie.

(Brevet allemand 13,607, du 15 août 1880. Simon Rœsler, à Troppau).

Procédé pour recouvrir le fer d'un autre métal.

Les plaques de fer ayant été soigneusement décapées, on les plonge dans une solution à 1 ou 2 pour 100 d'un chlorure organique et d'un chlorure métallique, par exemple, dans une solution de chlorure méthylammonium et de chlorure de zinc. Au bout de dix à quinze minutes, on les porte dans une autre solution concentrée de chlorures à bases organique ou métallique, lesquels doivent être fusibles à la température du bain métallique. On transporte enfin les plaques dans un métal fondu, constitué par le zinc ou un alliage de zinc.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, RUE HAUTEFEUILLE, 19

Merveilles de la Nature, par A.-E. Brehm. — **Les Insectes** (édition française); par J. Hunckel d'Herckels. Les *Insectes* forment la suite des *Mammifères* et des *Oiseaux* de A-E. Brehm. Les *Insectes* paraissent en 200 livraisons ou 20 séries, avec 40 planches sur papier teinté et 1500 dessins intercalés dans le texte.

Prix de chaque livraison : 10 centimes. — Prix de chaque série : 1 franc. — Prix de chaque livraison supplémentaire de planches : 10 centimes.

On souscrit pour recevoir *franco* par la poste soit les livraisons, soit les séries.

Abonnement de six mois : 8 francs. — Abonnement de un an : 16 francs.

Il paraît deux livraisons par semaine à partir du 14 juin 1881.

La première série a paru et la belle exécution des planches est digne de faire suite aux premières publications faites par les mêmes éditeurs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

20521 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

477e Livraison. SEPTEMBRE Année 1881

SOMMAIRE

Pages

ÉTUDES SUR LES ALCALOIDES

Par le docteur W. Kœnigs (1).

TRADUIT ET ANNOTÉ PAR M. DE BECHI

PREMIÈRE PARTIE

I. — Généralités sur les alcaloïdes.

I. — Introduction et historique

Les alcaloïdes sont les premières bases organiques connues, et pourtant leur synthèse est encore à faire. Tandis que les belles méthodes modernes de synthèse ont permis de reconstruire les bases excessivement compliquées contenues dans les organismes animaux, la constitution des alcaloïdes était restée jusqu'ici un problème insoluble. Il ne manquait toutefois pas de recherches à ce sujet; quelques alcaloïdes purent être scindés nettement en dérivés azotés et en corps privés de cet élément, mais la nature des premiers était complètement inconnue. Ce n'est que dans ces derniers temps que la lumière paraît se faire à ce sujet, et il semble de plus en plus probable que la pyridine soit le noyau autour duquel viennent se grouper les différents alcaloïdes, comme les composés aromatiques autour de la benzine.

Nous allons, dans les pages suivantes, parler des réactions générales qui indiquent les rapports des alcaloïdes entre eux; ceci formera la première partie de notre travail; dans la seconde partie, nous parlerons plus spécialement de la quinoline, des bases pyridiques de la pipéridine, de la cinchonine et de la quinine, qui ont été, dans ces derniers temps, l'objet de nombreux travaux.

Les propriétés vénéneuses et thérapeutiques de beaucoup de plantes étaient connues depuis la plus haute antiquité; les alcaloïdes ou principes actifs de celles-ci n'ont été découverts pour la plupart qu'au commencement du siècle.

En 1804, Séguin et Derosne, en France, et, presque contemporanément, le pharmacien allemand Sertürner à Eimbeck, obtinrent de l'opium des substances cristallisées dont les propriétés alcalines les étonnèrent; pendant longtemps, on crut à la présence d'impuretés provenant de l'alcali employé pour la préparation, et ce ne fut qu'en 1817 que le même Sertürner affirma que l'opium contenait, outre un acide particulier, l'acide méconique, une base salifiable qu'il nomma morphine parce qu'elle était, d'après lui, le principe narcotique de l'opium.

Jusqu'alors on avait cru que les plantes ne contenaient que des acides et des corps neutres; c'est pourquoi les découvertes de Sertürner excitèrent le plus vif intérêt, et, après vérification, on se mit à étudier avec ardeur les autres plantes pour en retirer des alcaloïdes. C'est ainsi que furent faites rapidement les découvertes de la narcotine en 1817, de la strychnine en 1818, de la vératrine, brucine, pipérine, quinine et cinchonine en 1820, de la caféine et de la coniine en 1827, de la nicotine en 1828, de la codéine et de l'atropine en 1833, en même temps que d'une quantité d'autres bases moins importantes.

Les analyses de Dumas et Pelletier démontrèrent la teneur en oxygène et en azote de la quinine, cinchonine, brucine, strychnine et de la vératrine. C'est aux recherches de Liebig, Regnault et Laurent que nous devons les formules des alcaloïdes les plus importants. La méthode de Liebig (2) pour la détermination de la capacité de saturation des

(1) *Studien ueber die Alkaloide*, von Dr. Wilhelm Kœnigs. München, F. Straub, 1880.
(2) *Annalen der Chemie*, t. XXVI, p. 41.

bases au moyen de l'analyse des sels doubles de platine devint ici d'une importance majeure, eu égard à l'insuffisance de l'ancienne méthode qui reposait sur l'augmentation de poids par l'absorption d'acide chlorhydrique gazeux.

Les recherches de Liebig démontrèrent que la basicité des alcaloïdes ne dépend pas de leur teneur en oxygène, mais bien de celle en azote; on ne pouvait donc pas ranger les alcaloïdes en catégories analogues à celles des bases inorganiques oxygénées, et nous nous trouvons en présence de deux hypothèses différentes sur la constitution de ces corps.

Berzélius les envisage comme des ammoniaques copulées avec un oxyde organique dans le cas des bases oxygénées, avec un hydrocarbure pour celles ne contenant point d'oxygène. Liebig y voit de l'amide NH^2 uni à un groupe atomique organique.

Liebig avait en vain essayé d'isoler l'ammoniaque, qui, d'après Berzélius, devait préexister dans les alcaloïdes, par oxydation complète de la strychnine et de la brucine au moyen de l'acide nitrique; il ne put non plus mettre en liberté l'ammoniaque par ébullition avec la potasse caustique, ni en préparer de l'urée par l'action des cyanates, toutes choses qui auraient dû se produire si l'ammoniaque y avait été contenue comme telle.

Berzélius répondit à ceci que l'ammoniaque se comportait dans les composés organiques d'une manière analogue aux acides nitrique et sulfurique, qui perdent en entrant dans le règne organique beaucoup des propriétés des acides libres (1).

A propos d'une indication de Matteucci sur l'action du courant électrique sur la narcotine et sur la morphine, et en parlant des expériences de Pelletier sur l'action du chlore sur plusieurs alcaloïdes, Berzélius émet l'idée que l'on pourrait peut-être obtenir l'ammoniaque des alcaloïdes par l'électrolyse, ou obtenir par destruction de l'ammoniaque au moyen de l'action ménagée du chlore l'oxyde organique copulé avec l'ammoniaque. Liebig aurait, d'après lui, produit un commencement d'isolement de l'ammoniaque en prouvant que la thébaïne est décomposée par l'acide chlorhydrique sec en chlorure d'ammonium et en une substance résineuse non alcaline (2).

Liebig avoue lui-même que la manière de se comporter des alcaloïdes envers les alcalis ne correspond pas à celle des amides, qui, dans ces circonstances, se scindent en ammoniaque et dans le composé oxygéné correspondant à l'amide. Les recherches d'Hofmann et de Laurent (3) sur la transformation du carbolate d'ammoniaque en aniline prêtèrent un puissant appui à la théorie de Liebig.

Mais c'est surtout les recherches de Wurtz et Hofmann (1848) sur la préparation d'une série immense de nouvelles bases organiques artificielles, qui établirent le plus fortement la théorie de Liebig, et l'on comprend facilement que des espérances les plus audacieuses relativement à la synthèse des alcaloïdes s'attachèrent à ces belles recherches.

On envisagea dès lors les alcaloïdes comme des ammoniaques substituées, et on chercha à établir à quelle catégorie de ces dernières les alcaloïdes appartiennent.

D'après Hofmann, en effet, il existe quatre grandes classes d'ammoniaques substituées, et on peut, d'après le nombre des radicaux alcooliques qui sont susceptibles d'entrer dans la molécule, en déduire la classe de la base en question. C'est ainsi que l'on démontre que presque toutes les bases végétales, à l'exception de la coniine et de la conhydrine, qui sont des imides, appartiennent aux bases nitrilées ou tertiaires. Des composés analogues aux alcaloïdes oxygénés furent découverts par Wurtz. Ce sont les bases oxyéthyléniques, qui se forment par addition d'ammoniaque et d'ammoniaques substituées à de l'oxyde d'éthylène, sans élimination d'eau. Wurtz disait que cette analogie tendait à donner un appui expérimental à l'ancienne idée de Berzélius, à savoir que l'ammoniaque existe toute formée dans les alcaloïdes (4). En effet, on a pu préparer ainsi quelques bases végétales, telles que la bétaïne, la sincaline et la muscarine, qui sont dans d'étroits rapports

(1) *Jahresbericht für Chemie*, de Berzélius, t. XI, p. 228.
(2) *Idem*, t. XV, p. 282; t. XIX, p. 429.
(3) Laurent. *Journal für praktische Chemie*, t. XXXII, p. 286.
(4) *Annalen der Chemie*, t. CXIV p. 51.

avec les bases oxyéthyléniques et ne sont pas de vrais alcaloïdes dans toute l'acception du mot.

Pas un seul des véritables alcaloïdes n'a été préparé jusqu'à ce jour synthétiquement, mais on a pu transformer quelques alcaloïdes les uns dans les autres.

II. — RAPPORTS DES ALCALOÏDES ENTRE EUX. — ACTION DES ACIDES ET DES ALCALIS

La conhydrine $C^8H^{17}NO$ se transforme en coniine $C^8H^{15}N$ sous l'influence de l'anhydride phosphorique (Wertheim) (1); l'harmaline $C^{13}H^{14}N^2O$ en harmine $C^{13}H^{12}N^2O$ par oxydation (Fritzsche) (2); la brucine $C^{23}H^{20}N^2O^4$ en strychnine $C^{21}H^{22}N^2O^2$ d'après Sonnenschein (3), par l'action de l'acide nitrique dilué; il se dégage en même temps de l'acide carbonique. Cette dernière transformation a été mise en doute par Cownley (4) et Shenstone (5), qui l'ont rapporté à la présence de la strychnine dans la brucine employée.

En traitant la théobromine argentique par l'iodure de méthyle, Strecker est parvenu à obtenir l'homologue de la théobromine, la caféine (6) :

$$C^7H^7AgN^4O^2 + ICH^3 = AgI + C^7H^7N^4O^2(CH^3)$$

Matthiessen et Wright (7) obtinrent, en chauffant la codéine, homologue supérieur de la morphine, avec de l'acide chlorhydrique, de l'apomorphine, qui est l'anhydride de la morphine, car elle se forme avec celle-ci par une action identique :

$$\underbrace{C^{18}H^{21}NO^3}_{\text{Codéine.}} - CH^2 = \underbrace{C^{17}H^{19}NO^3}_{\text{Morpnine.}} - H^2O = \underbrace{C^{17}H^{19}NO^2}_{\text{Apomorphine.}}$$

Il est ainsi démontré que la codéine est véritablement de la méthylmorphine, c'est-à-dire de la morphine dans laquelle un groupe méthyle est lié à un oxygène, car les deux bases sont des bases tertiaires.

L'hydrocotarnine $C^{12}H^{15}NO^3$, qui, d'après Hesse, est contenue en petite quantité dans l'opium, a été préparée par Beckett et Wright par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique dilué sur la cotarnine $C^{12}H^{13}NO^3$, qui est un produit de décomposition de la narcotine.

Quant à la synthèse de l'atropine, par Ladenburg, que ce chimiste a exécutée au moyen de ses produits de décomposition, l'atropine et l'acide tropique, ce n'est pas une synthèse proprement dite, car les produits employés n'ont pas encore été produits synthétiquement.

Nous parlerons plus tard de ces recherches ainsi que de la transformation indirecte de la hyoscyamine dans son isomère l'atropine.

Lorsqu'on veut transformer les alcaloïdes les uns dans les autres, il est naturellement, avant tout, nécessaire de s'assurer de leur pureté absolue.

Nous renvoyons pour ces indications à l'excellent ouvrage d'Auguste et Théodore Husemann (8), aux articles de Hesse sur les alcaloïdes et au rapport de Hofmann sur l'exposition de Vienne.

Si nous voulons maintenant passer aux décompositions des alcaloïdes les plus impor-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. C, p. 328.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIV, p. 360.
(3) *Berliner Berichte*, 1875, p. 212.
(4) *Jahresbericht*, 1876, p. 828.
(5) *Jahresbericht*, 1878, p. 912.
(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 151.
(7) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supp. 7, p. 170.
(8) Husemann. *Die Pflanzenstoffe*, 1871.

tants, nous devons d'abord mentionner la découverte de la quinoline par Gerhardt (1) et l'oxydation de la narcotine en acide opianique par Liebig et Wœhler, en 1842 (2). Gerhardt obtint la quinoline par fusion de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine avec la potasse caustique.

Dans ses belles recherches sur la narcotine, Wœhler indique que ce corps se transforme par oxydation ménagée en acide opianique (corps ne contenant pas d'azote et qui, par oxydations successives, donne l'acide hémipique) et en une base, la cotarnine; l'action a lieu avec dégagement d'acide carbonique (3).

Blyth (4), dans le laboratoire de Liebig, arriva aux même résultats. Plus tard, Matthiessen et Wright (5) montrèrent que la narcotine $C^{22}H^{23}NO^{7}$ se scinde par simple ébullition avec l'eau, en cotarnine $C^{12}H^{13}NO^{3}$ et en méconine $C^{10}H^{10}O^{4}$, qui peut être aussi obtenue avec l'acide opianique $C^{10}H^{10}O^{5}$, par l'action de l'hydrogène naissant ou de potasse très-concentrée à chaud.

Après la découverte de la quinoline, plusieurs chimistes étudièrent l'action des alcalis sur les bases végétales. C'est ainsi que Wurtz (6) remarqua, en 1849, que l'ébullition de la caféine avec une lessive concentrée de potasse donnait naissance à de la méthylamine; Rochleder (7) trouva presque simultanément qu'il se produisait du cyanure dans les mêmes conditions. Ces remarques et celles de Mulder furent ensuite vérifiées et complétées par Strecker (8) et Schultzen (9), qui trouvèrent que la caféine $C^{8}H^{10}N^{4}O^{2}$, sous l'influence de l'eau de baryte à l'ébullition, fixe 1 $H^{2}O$ et perd CO^{2} en se transformant dans une base plus énergique, la caféidine $C^{7}H^{12}N^{4}O$, qui, par une action prolongée de la baryte, se scinde en acides carbonique et formique, en ammoniaque, méthylamine et sarcosine (méthylylycocolle) d'après l'équation :

$$C^{8}H^{10}N^{4}O^{2} + 6H^{2}O = C^{3}H^{7}NO^{2} + CH^{2}O^{2} + 2CH^{3}NH^{2} + NH^{3} + 2CO^{2}$$

En chauffant la narcotine avec de l'hydrate sodique ou potassique, Wertheim (10) obtint une base volatile, l'œnylamine, qui, d'après l'analyse de son sel platinique, peut être de la triméthylamine ou de la propylamine.

A côté de ce produit, il se forme, d'après Anderson (11), suivant les conditions de la réaction, de la méthylamine et de l'éthylamine et d'autres bases à poids moléculaire plus élevé.

Wertheim (12) obtint de la même manière de la méthylamine avec la morphine, et, en chauffant la pipérine avec de la chaux sodée, une base volatile, qu'il crut identique avec la picoline, mais qui, comme le prouvèrent depuis Anderson et Cahours, n'est autre chose que la pipéridine.

Anderson (13), en chauffant la codéine à 175 degrés avec de la chaux sodée, remarqua un dégagement de méthylamine et de triméthylamine (propylamine?) et la production d'une base sublimant en cristaux analogues à ceux de l'acide benzoïque.

En 1852, de Babo et Hirschbrunn (14) scindèrent beaucoup plus nettement le sulfocya-

---

(1) *Annalen der Chemie, und Pharmacie*, t. XLII, p. 310; t. XLIV, p. 279.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIV, p. 126.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. L, p. 1.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. L, p. 29.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supp., t. VII, p. 63.
(6) *Jahresbericht*, 1849, p. 384.
(7) *Jahresbericht*, 1849, p. 384
(8) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 390; t. CLVII, p. 1.
(9) *Jahresbericht*, 1867, p. 516.
(10) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 208.
(11) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVI, p. 187.
(12) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 208.
(13) *Idem*, t. LXXVII, p. 374.
(14) *Idem*, t. LXXXIV, p. 10.

nate d'une base très-facilement décomposable, la sinapine $C^{16}H^{23}NO^5$, en le faisant bouillir avec la potasse caustique aqueuse. Ils obtinrent ainsi l'acide sinapique $C^{11}H^{12}O^5$ et une base, la sincaline $C^5H^{15}NO^2$, que Claus (1) reconnut, en 1867, être identique avec la bilineurine ou choline, qui, d'après Wurtz (2), est l'hydrate de triméthyloxéthylammonium, ce qui ressort de la synthèse effectuée par ce savant au moyen de la chlorhydrine éthylénique et de la triméthylamine.

$$\underbrace{N\left\{\begin{array}{l}\equiv (CH^3)^3 \\ - CH^2 - CH^2 - OH \\ - OH\end{array}\right.}_{\text{Bilineurine ou hydrate triméthyl-oxéthyl-ammoniaque.}}$$

De même que la sinapine, de Babo et Keller (3), en 1857, scindèrent la pipérine $C^{17}H^{19}O^3N$ en pipéridine $C^5H^{11}N$ et en acide pipérique $C^{12}H^{10}O^4$, par l'action de la potasse alcoolique bouillante.

Hlasiwetz et de Gilm (4), en fondant la berbérine $C^{20}H^{17}NO^4$ avec de la potasse, obtinrent avec dégagement d'hydrogène et d'odeur de quinoline deux acides non azotés $C^8H^8O^4$ et $C^9H^8O^5$ (?) homologues avec les acides protocatéchique et opianique, dont l'étude n'est pas terminée.

En 1863, Kraut (5) scinda l'atropine en acide atropique et en tropine $C^8H^{15}NO$ par l'action de l'acide chlorhydrique fumant ou de l'eau de baryte concentrée.

Presque en même temps, Lossen (6) avait étudié l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'atropine $C^{17}H^{23}NO^3$ et avait trouvé qu'il se forme d'abord de l'atropine et de l'acide atropique $C^9H^{10}O^3$, qui, par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique, se transforme, avec élimination d'eau, en acides atropique et isatropique. Lasser fut conduit à ces travaux par l'analogie existant entre l'atropine et la cocaïne, qui, soumise au même traitement, lui avait donné précédemment de l'ecgonine, de l'acide benzoïque et de l'alcool méthylique (7) :

$$\underbrace{C^{17}H^{21}NO^4}_{\text{Cocaïne.}} + 2H^2O = \underbrace{C^9H^{15}NO^3}_{\text{Ecgonine.}} + C^6H^5CO^2H + CH^3OH$$

Nouvellement, Wright et Luff (8) ont soumis à l'action de la potasse alcoolique les alcaloïdes des espèces veratrum et aconit et ont obtenu, à côté de bases non complètement étudiées, les acides suivants : de la vératrine ou cévadine $C^{32}H^{49}NO^9$, l'acide méthyl-crotonique $C^5H^8O^2$; de la vératrine de Couërbe $C^{37}H^{53}NO^{11}$, l'acide vératrique $C^9H^{10}O^4$; de l'aconitine $C^{33}H^{43}NO^{12}$, l'acide benzoïque ; de la pseudoaconitine, l'acide vératrique ; de la japaconitine, l'acide benzoïque.

Mentionnons encore la décomposition de la solanine $C^{43}H^{71}NO^{16}$(?), base faible qui, par ébullition avec les acides dilués, fixe 3 molécules d'eau, en se transformant à la manière des glucosides en sucre, et une base plus énergique, la solanidine $C^{25}H^{41}NO$(?) Zwenger et Kindt (9), O. Gmelin (10).

Ainsi, beaucoup d'alcaloïdes se scindent par fixation d'eau d'une manière tout à fait nette en corps basiques et en corps non azotés. La nature des produits basiques était

---

(1) *Jahresbericht*, 1867, p. 494.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supp. VI, p. 116.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 53.
(4) *Jahresbericht*, 1864, p. 406.
(5) *Annalen der Chemie* t. CXXVIII, p. 280 ; t. CXXXIII, p. 87.
(6) *Idem*, t. CXXXI, p. 43.
(7) *Idem*, t. CXXI, p. 372 ; t. 133, p. 351.
(8) *Jahresbericht*, 1878, p. 899, 902, 905 ; 1879, p. 1214 ; *Berliner Berichte*, 1879, p. 1215.
(9) *Annalen der Chemie*, t. CIX, p. 244 ; t. CXVIII, p. 129 ; t. CXXXIII, p. 341.
(10) *Annalen der Chemie*, t. CX, p. 167.

jusqu'à peu de temps, à l'exception de la sincaline tout à fait ignorée, tandis que les corps non azotés, qui sont presque toujours acides, ont une constitution très-probablement connue, moins l'acide sinapique.

La méconine, l'acide opianique et l'acide hémipique, sont dans d'étroits rapports entre eux, ainsi que le font ressortir leurs formules empiriques $C^{10}H^{10}O^{4}$, $C^{10}H^{10}O^{5}$, $C^{10}H^{10}O^{6}$, et leur mode de formation au moyen de la narcotine. L'acide opianique donne, d'après Matthiessen et Foster (1), par réduction appropriée, de la méconine; traité par la potasse aqueuse très-concentrée, il donne de la méconine et de l'acide hémipique, et il peut se transformer également dans ce dernier acide par une oxydation ménagée. D'après Matthiessen et Foster, en traitant les acides opianique et hémipique par l'acide iodhydrique, on remarque l'élimination d'iodure de méthyle et la formation de nouveaux acides; Beckett et Might (2) obtinrent de l'aldéhyde diméthylprotocatéchique ou méthylvanilline, en chauffant l'acide opianique avec de la chaux sodée; en soumettant au même traitement l'acide hémipique, ils obtinrent de la diméthylpyrocatéchine; en employant dans cette dernière réaction la potasse fondante, ils constatèrent la formation d'acide protocatéchique. Les formules suivantes indiquent d'après ces réactions la constitution des corps en question :

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{ll} CO^2H & (1) \\ CO^2H & (2) \\ OCH^3 & (3)\text{ ou }(4) \\ OCH^3 & (4)\text{ ou }(5) \end{array}\right. \qquad C^6H^2\left\{\begin{array}{l} COH \\ CO^2H \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{array}\right.$$

Acide hémipique. — Acide opianique.

D'après ces chimistes, la méconine qui, par fusion avec la potasse, donne de l'acide protocatéchique, est l'anhydride intramoléculaire d'un acide-alcool qui est l'acide méconique dans lequel la méconine doit se transformer en se dissolvant dans les alcalis :

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l} CO^2H \\ CH^2OH \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{array}\right. \qquad C^6H^2\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} CO \\ CH^2 \end{array}\right\rangle O \\ OCH^3 \\ OCH^3 \end{array}\right.$$

Acide méconique. — Méconine.

Cette hypothèse a été vérifiée par Hessert (3) par l'analyse du sel de baryum obtenu en traitant la méconine par l'eau de baryte, et qui présente la composition :

$$(C^{10}H^{11}O^5)^2Ba$$

En fondant l'acide pipérique $C^{12}H^{10}O^{4}$ avec la potasse, Strecker a obtenu (4) les acides acétique, oxalique et protocatéchique. Le même corps, traité par une solution de permanganate de potassium, a fourni à Fittig et Mielck (5) un aldéhyde, le pipéronal $C^8H^6O^3$, qu'ils ont réussi à transformer dans l'acide pipéronylique correspondant $C^8H^6O^4$, soit par l'action du permanganate, soit par celle de la potasse alcoolique.

Cet acide pipéronylique présente, d'après Fittig et Remsen (6), les propriétés remarquables suivantes :

Chauffé avec l'acide chlorhydrique dilué à 170 degrés, il se scinde nettement en acide protocatéchique et en carbone; l'eau, à 210 degrés, donne de la pyrocatéchine, de l'anhydride carbonique et du carbone.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supp. I, p. 330; II, p. 377.
(2) *Jahresbericht*, 1876, p. 805.
(3) *Berliner Berichte*, 1878, p. 240.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 280.
(5) *Annalen der Chemie*, t. CLII, p. 25.
(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 130; CLXVIII, p. 93.

Le pentachlorure de phosphore donne un produit de substitution, à côté d'oxychlorure et de trichlorure de phosphore et d'acide chlorhydrique; le produit, traité par l'eau, donne déjà, à la température ordinaire, de l'acide protocatéchique, avec dégagement d'acide carbonique. En admettant que l'acide pipéronylique est l'éther méthylénique de l'acide protocatéchique, ces réactions s'expliquent aisément d'après les équations suivantes :

$$\underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CH^2 & \begin{array}{l}(1)\\(2)\end{array} \\ CO^2H & (4) \end{array} \right.}_{\text{Acide pypéronylique.}} = \underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} OH & (1) \\ OH & (2) \\ CO^2H & (4) \end{array} \right.}_{\text{Acide protocatéchique.}} + C \text{ (avec HCl à } 170°)$$

$$\underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CH^2 \\ CO^2H \end{array} \right.}_{\text{Acide pipéronylique.}} = \underbrace{C^6H^4 \left< \begin{array}{ll} OH & (4) \text{ ou } (1) \\ OH & (3) \text{ ou } (2) \end{array} \right.}_{\text{Pyrocatéchine.}} + CO^2 + C$$

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CH^2 \\ CO^2H \end{array} \right. + 3PCl^5 = POCl^3 + HCl + 2PCl^3 + \underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CCl^2 \\ COCl \end{array} \right.}_{\substack{\text{Chlorure de l'acide} \\ \text{bichloropipéroxylique.}}}$$

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CCl^2 \\ COCl \end{array} \right. + 3H^2O = CO^2 + 3HCl + \underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ CO^2H \end{array} \right.}_{\text{Acide protocatéchique.}}$$

En effet, en chauffant l'acide protocatéchique avec de l'iodure de méthylène et de la potasse, Fittig et Remsen réalisèrent la synthèse de l'acide pipéroxylique, ce qui donne à leur hypothèse une brillante confirmation ; ils envisagèrent dès lors l'acide pipérique comme constitué d'après la formule :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CH^2 \\ C^5H^5O^2 \end{array} \right.$$

Il fallait maintenant éclairer la constitution de la chaîne latérale $C^5H^5O^2$, reste de l'acide $C^5H^6O^2$ appartenant à la série sorbique.

D'après Fittig et Mielck (1), l'acide pipérique se combine avec 4 atomes de brome; le produit d'addition ainsi obtenu donne du pipéronal lorsqu'on le chauffe avec une solution de carbonate de sodium ; l'acide hydropipérique $C^{12}H^{12}O^4$, obtenu par Foster par réduction de l'acide pipérique, au moyen de l'amalgame de sodium, donne par fusion potassique les mêmes produits que l'acide pipérique, c'est-à-dire de l'acide protocatéchique et de l'acide acétique (pas d'acide butyrique). L'acide hydropipérique s'unit à 2 atomes de brome, et le produit obtenu ne donne pas de pipéronal par distillation avec une solution de carbonate de sodium. D'après ces propriétés, on peut admettre les formules suivantes :

$$\underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CH^2 & \begin{array}{l}(1)\\(2)\end{array} \\ CH = CH - CH = CH - CO^2H & (4) \end{array} \right.}_{\text{Acide pipérique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^3 \left\{ \begin{array}{ll} \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \!\!> CH^2 & \begin{array}{l}(1)\\(2)\end{array} \\ CH^2 - CH^2 - CH = CH - CO^2H & (4) \end{array} \right.}_{\text{Acide hydropipérique.}}$$

Comme exprimant la constitution des deux acides pipérique et hydropipérique.

(1) *Annalen der Chemie*, t. CLXXII, p. 134.

L'isomère de l'acide phényllactique, l'acide tropique $C^9H^{10}O^3$, se transforme en acide atropique par l'action de l'eau de baryte à chaud, tandis que l'acide chlorhydrique le transforme surtout en acide isatropique (Lossen) (1). Ces deux acides sont isomères avec l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$ qui, d'après la belle synthèse de Perkin par l'aldéhyde benzoïque et l'anhydride acétique, ne peut avoir que la formule :

$$C^6H^5 - CH = CH - CO^2H$$

Kraut (2) a obtenu par oxydation de l'acide atropique, de l'acide carbonique et de l'acide benzoïque; par fusion potassique, de l'acide formique et de l'acide phénylacétique, et, par réduction, avec l'amalgame de sodium, de l'acide hydratropique $C^9H^{10}O^2$; l'acide isatropique se montre plus stable et ne fixe point d'hydrogène. Par ébullition prolongée, l'acide atropique se transforme en grande partie en acide isatropique (Fittig et Wurster) (3). Par addition de brome au premier acide, ces auteurs obtinrent de l'acide bibromohydratropique $C^9H^8Br^2O^2$, qui se décompose par ébullition avec de l'eau en acide carbonique et acétophénone ; l'HBr fumant agit à la température ordinaire en donnant de l'acide bromohydratropique $C^9H^9BrO^2$ qui, bouilli avec de l'eau, ne produit pas d'hydrocarbure, mais de l'acide atrolactique $C^9H^{10}O^3$; l'acide homohydratropique se distingue donc nettement de son isomère, l'acide hydrohomocinnamique, qui est décomposé par une solution de carbonate sodique, même à froid, en acide carbonique, acide bromhydrique et styrol. Par de nombreuses recherches sur des acides non saturés gras et aromatiques, Fittig est arrivé au résultat suivant : les produits d'addition des acides non saturés obtenus par l'action de l'acide bromhydrique fumant, se décomposent, sous l'influence du carbonate de sodium, en hydrocarbures, avec dégagement d'acides carbonique et bromhydrique, toutes les fois que ce brome est dans la position (α), c'est-à-dire lorsqu'il est uni à l'atome de carbone directement relié au groupe carboxyle. Ainsi, Fittig donne les formules suivantes :

$$\underbrace{C^6H^5 - CH\begin{cases}CH^2Br\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide homohydratropique.}} \qquad \underbrace{C^6H^5 - CH\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide hydratropique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^5 - C\begin{cases}CH^2\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide atropique.}} \qquad \underbrace{C^6H^5 - CH\begin{cases}CH^2OH\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide atrolactinique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^5 - C\begin{cases}CH^3\\OH\\CO^2H\end{cases}}_{\text{Acide tropique.}}$$

Le cadre de cet écrit ne nous permet pas de suivre Fittig dans les démonstrations de la loi précédemment énoncée ; nous renvoyons pour ceci à son Mémoire (3). Fittig se base entre autres sur l'acide phényllactique de Glaser, qui se forme par addition d'acide hypochloreux à l'acide cinnamique et réduction du produit chloré ainsi obtenu par l'amalgame de sodium. Fittig envisage l'acide bromhydrocinnamique comme possédant sûrement la constitution :

$$C^6H^5.CH^2.CHBr.CO^2H$$

et il donne à l'acide phényllactique correspondant la formule :

(1) *Annalen der Chemie*, t. CXXXVIII, p. 230.
(2) *Idem*, t. CXLVIII, p. 242.
(3) *Idem*, t. CXCV, p. 145.
(4) *Annalen der Chemie und Parmacie*, t. CXCV, p. 169.

$$C^6H^5CH^2CH\langle{}^{OH}_{CO^2H}$$

Pourtant, en traitant l'aldéhyde phényléthylique $C^6H^5.CH^2.COH$, successivement avec les acides cyanhydrique et chlorhydrique, Erlenmeyer n'a pas obtenu l'acide phényllactique de Glaser, mais un composé isomèrè (1), ce qui semble démontrer que l'acide de Glaser appartient à la série (β), ainsi que l'acide hydrobromocinnamique :

$$(\beta)\,C^6H^5 - CH\langle{}^{OH}_{CH^2 - CO^2H} \qquad (\beta)\,C^6H^5 - CH\langle{}^{Br}_{CH^2CO^2H}$$

Acide phényllactique de Glaser. — Acide hydrobromocinnamique.

D'après Erlenmayer

Il est naturel que les conclusions de Fittig sont alors renversées et que ce ne sont plus les acides (α), mais ceux de la série (β), qui éliminent nettement de l'acide carbonique sous l'influence des carbonates alcalins.

Les formules de Fittig doivent être alors modifiées de la manière suivante :

$$C^6H^5 - C\begin{cases}Br\\CH^3\\CO^2H\end{cases} \qquad C^6H^5 - C\begin{cases}OH\\CH^3\\CO^2H\end{cases}$$

Acide homohydratropique. — Acide atrolactinique.

$$C^6H^5 - CH\langle{}^{CH^2OH}_{CO^2H}$$

Acide tropique.

Comme nous allons le voir, ces formules s'accordent mieux avec les faits observés récemment par Ladenburg et Rügheimer.

D'après Fittig, l'acide isatropique est un polymère de l'acide atropique (2). Il ne donne pas de produits d'addition avec l'hydrogène, le brome et l'acide bromhydrique. Soumis à l'oxydation, il ne donne pas trace d'acide benzoïque, mais de l'acide orthobenzoylbenzoïque et de faibles quantités d'anthraquinone. Il se produit, du reste, très-facilement, en chauffant l'acide atropique un peu au-dessus de son point de fusion.

En oxydant l'acide hydratropique :

$$C^6H^5 - CH\langle{}^{CH^3}_{CO^2H}$$

au moyen du $KMnO^4$, Ladenburg et Rügheimer (3) ont obtenu de l'acide atrolactinique ; or, on sait, d'après les recherches de Richard Meyer, que, lorsqu'on oxyde au permanganate des substances aromatiques qui contiennent dans la chaîne latérale un groupe (CH) ; l'oxhydryle prend toujours la place de l'hydrogène du groupe CH ; Ladenburg et Rugheimer déduisent de là que l'acide atrolactique a pour formule :

$$C^6H^5 - C\begin{cases}CH^3\\OH\\CO^2H\end{cases}$$

et l'acide tropique :

$$C^6H^5 - CH\langle{}^{CH^2OH}_{CO^2H}$$

(1) *Berliner Berichte*, 1880, p. 303.
(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1379.
(3) *Idem*, 1880, p. 373.

Comme on peut le voir, ce sont les formules d'Erlenmayer que l'on démontre ainsi et les formules de Fittig pour les deux acides doivent être simplement changées l'une contre l'autre.

En distillant l'acide atrolactinique avec de l'acide chlorhydrique moyennement dilué, Ladenburg et Rügheimer ont obtenu de l'acide atropique qui, traité par l'acide hypochloreux, donne de l'acide chlorotropique ; ce dernier se transforme en acide tropique sous l'influence de la poussière de zinc et de la limaille de fer.

Wight et Huff (1) ont trouvé que l'acide méthylcrotonique, obtenu par scission de la cévadine (l'ancienne vératrine), est identique avec l'acide obtenu par Frankland et Duppa par l'action du trichlorure de phosphore sur l'éther éthylique de l'acide méthyléthyloxyacétique :

$$\begin{matrix} CH^3 \text{———} \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO - OC^2H^5 \end{matrix}$$

acide qui a été reconnu identique avec l'acide tiglique (Berendes et Schmidt). Pagenstecher (2) a étudié l'action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'acide tiglique ; il a trouvé que ces deux agents donnent les mêmes produits d'addition et a remarqué que, par addition de solution de Na^2CO^3, l'acide bromhydrotiglique se décompose en anhydride carbonique, acide bromhydrique et pseudobutylène :

$$CH^3 - CH = CH - CH^3$$

d'après Fittig, l'acide tiglique serait alors :

$$CH^3 - CH = C < \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}$$

Kœrner (3), en fondant l'acide vératrique avec la potasse, a obtenu de l'acide protocatéchique ; l'HI lui a donné de l'iodure de méthyle et le même acide. Il a pu réaliser la synthèse de l'acide vératrique par méthylation de l'acide protocatéchique. L'acide vératrique présente donc la constitution suivante :

$$C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} OCH^3 & (1) \\ OCH^3 & (2) \\ CO^2H & (4) \end{matrix} \right.$$

D'après toutes ces recherches, on voit que les acides obtenus par scission nette des alcaloïdes appartiennent à la série aromatique, à l'exception de l'acide méthylcrotonique ; outre cela, la plupart sont dans d'étroits liens de parenté avec l'acide protocatéchique : on trouve très-souvent des dérivés de ces mêmes acides dans le règne végétal. (coniférine, eugenol, umbelliférone, etc.).

Pour connaître le mode d'union des acides avec les produits basiques dans les alcaloïdes, il est important de savoir si ces derniers sont des bases tertiaires ou secondaires, et si l'oxygène des produits de décomposition basiques y est contenu à l'état d'hydroxyle ou d'une autre manière. La cotarnine $C^{12}H^{13}NO^3$ contient, d'après de Gerichten, probablement le groupe $(CO^2 - CH^3)$; Beckett et Wright ont reconnu sa nature de base tertiaire.

En chauffant le bromhydrate de tribromohydrocotarnine $C^{12}H^{12}BrNO^3, Br^2, HBr$ à 200 degrés, Wright (4) a obtenu de la bromotarconine $C^{11}H^5BrNO^3$, avec dégagement d'acide bromhydrique et de bromure de méthyle. D'après une communication particulière de M. le docteur de Gerichten, la bromotarconine, chauffée avec de l'acide chlorhydrique à 120 ou 140 degrés, dégage du chlorure de méthyle. La cotarnine contiendrait, d'après

---

(1) *Jahresbericht*, 1878, p. 905.
(2) *Annalen der Chemie*, t. CXCV, p. 108.
(3) *Jahresbericht*, 1876, 601.
(4) *Jahresbericht*, 1877, p. 883.

cela, 2 groupes CH^3 : un comme ($CO - OCH^3$), l'autre comme méthoxyle (OCH^3). Puisqu'il n'y a plus d'hydroxyle disponible, de Gerichten pense que la cotarnine est unie à la méconine dans la narcotine, comme la triméthylamine au glycolide dans la bétaïne, c'est-à-dire d'après la formule :

$$C^6H^2 \begin{cases} OCH^3 \\ OCH^3 \\ CH^2 - N - C^{12}H^{13}O^3 \\ CO - O \end{cases}$$

Peut-être que la tropine, base tertiaire, est unie avec l'acide tropique, ou mieux, avec un lactide de celui-ci, le tropide, d'une manière analogue, pour former l'atropine :

$$C^{17}H^{23}NO^3$$

qui est insoluble dans les alcalis (Ladenburg). (1).

La tropine pourrait aussi être reliée à l'acide tropique par l'intermédiaire de l'oxygène, car, d'après Erlenmeyer un anhydride lactique :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH = CH^2 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\; CO - O \end{array}$$

ne saurait préalablement exister à l'état libre.

On ne peut pas savoir de quelle manière l'acide benzoïque, l'alcool méthylique et l'ecgonine $C^9H^{15}NO^3$ sont réunis pour former la cocaïne $C^{17}H^{21}NO^4$, car les recherches de Lossen, tendant à méthyler l'ecgonine, sont restées sans résultat, ce qui ne permet pas de savoir si l'ecgonine est une base secondaire ou tertiaire. La pipéridine est unie à l'acide pipérique probablement au moyen de l'azote et du groupe CO, pour former la pipérine $C^{17}H^{19}NO^3$, base facilement décomposable :

$$(C^5H^{10}N)CO - CH = CH - CH = CH - C^6H^3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH^2$$

La pipérine serait, d'après cela, un imide acide. Ladenburg (2) a réussi, il y a quelque temps, à preparer de l'atropine, en chauffant ses produits de décomposition, le tropate de tropine, au bain-marie pendant assez longtemps, avec de l'acide chlorhydrique dilué ; l'hyoscyamine, qui est un isomère de l'atropine, identique avec la duboisine et la daturine, se décompose aussi facilement en tropine et acide tropique, que l'on peut retransformer en atropine.

Ladenburg est ainsi parvenu à transformer indirectement l'hyoscyamine en atropine.

Après que Buchheim (3) a reconnu que le benzoyltropine présente des propriétés physiologiques analogues à l'atropine. Ladenburg a obtenu, par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur les sels de la tropine avec différents acides organiques, toute une classe de bases d'une constitution analogue à l'atropine, les tropéines, qui ont une action physiologique toute semblable à celle de l'atropine.

Ainsi l'homatropine $C^{16}H^{21}NO^3$ est préparée industriellement par Merck, à Darmstadt, et est préférée dans beaucoup de cliniques d'oculistes à l'atropine, à cause de ses propriétés vénéneuses moins accentuées, quoiqu'elle dilate la pupille tout aussi énergiquement que l'atropine.

Après avoir considéré l'action des alcalis sur les bases végétales, nous allons entamer le troisième chapitre, qui peut nous donner de précieuses informations sur la nature des alcaloïdes.

---

(1) *Berliner Berichte*, 1879, p. 943 et 948.
(2) Ladenburg. *Berliner Berichte*, 1879, p. 941 ; 1880, p. 104, 254, 257, 380, 607, 909, 1081, 1340.
(3) Buchhein. *Jahresbericht*, 1866, p. 830.

III. — Oxydation des alcaloïdes

On a déjà vu, en parlant de la narcotine, de l'atropine et de la cocaïne, que la préparation des sels doubles d'or et de platine de ces bases, facilement décomposables, a conduit à des produits d'oxydation. Blyth (1) a remarqué que la coniine $C^8H^{15}N$ est oxydée par le chlorure platinique en solution chlorhydrique, en acide butyrique normal (Grünzweig) (2), ammoniaque et acide carbonique; il arriva au même résultat en oxydant la coniine par l'acide nitrique concentré, ou par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. L'action de l'acide nitreux sur la coniine a été étudiée par Wertheim (3); elle a conduit à des résultats remarquables, non encore expliqués. La coniine sèche, qui est une base secondaire (Kekulé et Planta) (4), fixe une molécule d'anhydride azoteux N^2O^3, et donne un produit volatil, l'azoconhydrine $C^8H^{16}N^2O$, qui traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique, donne comme la nitrosopipéridine étudiée par Wertheim, de l'ammoniaque et de la coniine. D'après la réaction bien connue de l'acide nitreux sur les bases secondaires, on pourrait s'attendre à la formation d'une nitrosamine, $C^8H^{14}N-NO$, la coniine étant $C^8H^{14}=NH$. Chauffée avec de l'anhydride phosphorique à 90 degrés, l'azoconhydrine se transforme en conylène C^8H^{14}, avec un abondant dégagement d'azote, à côté de traces d'oxyde azotique. Le conylène donne avec le brome un produit d'addition, qui a pour formule $C^8H^{14}Br^2$ et qui, traité par l'ammoniaque, ne régénère pas la coniine. La coniine, donnant de l'acide butyrique normal par oxydation, a été envisagée par R. Wagner (5) comme de la dibutyrylamine. H. Schiff (6) pourtant, en faisant agir l'aldéhyde butyrique normale sur l'ammoniaque, a obtenu une base qui, tout en présentant beaucoup des caractères de la coniine, n'est qu'un isomère de ce corps; elle s'en distingue surtout par le fait que la coniine est une base secondaire, tandis que le produit de Schiff, ou paraconiine, est une base tertiaire.

Par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde isobutylique, Lipp (7) a obtenu un produit cristallisé, $C^{28}H^{62}N^6O$, qui donne par distillation sèche un produit présentant la composition de la coniine, mais qui n'est isomère avec cette base. Dans ces conditions, l'aldéhyde crotonique, qui contient 2H de moins que l'aldéhyde butyrique, donne la collidine, qui renferme 4H de moins que la coniine. Mentionnons ici encore la base intéressante $C^9H^{14}N^2$ obtenue par E. de Meyer (8) au moyen de la cyanéthine $C^9H^{13}(NH^2)N^2$, qui se produit par l'action du sodium sur le cyanure d'éthyle. Il est possible que la première base soit de la cyanoconiine $C^3H^{14}N(CN)$, ce qui expliquerait ses grandes analogies avec la coniine au point de vue chimique et physiologique.

Par l'action de l'acide nitrique sur la brucine $C^{28}H^{26}N^2O^4$, Strecker (9) a obtenu de l'acide carbonique, du nitrite de méthyle et un produit faiblement basique, la cacothéline $C^{20}H^{22}N^4O^9$, qu'il tient pour un produit nitré.

L'oxydation de la caféine $C^8H^{10}N^4O^2$ a été étudiée en détail par Rochleder (10) et plus tard par Strecker. Le premier obtint, par l'action du chlore sur la caféine suspendue dans l'eau, d'abord un produit de substitution, la chlorocaféine $C^8H^9ClN^4O^2$, ensuite du chlorhydrate de méthylamine, du chlorure de cyanogène et de l'acide amalique $C^{12}H^{12}N^4O^7$, corps analogue à l'alloxanthine, et qui peut être obtenu au moyen de la théobromine $C^7H^8N^4O^2$ dans les mêmes conditions. Cet acide, traité à la longue par le chlore humide, se transforme en cholestrophane $C^5H^6N^2O^3$, qui est un homologue de l'acide parabanique

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 80.
(2) *Idem*. t. CLVIII, p. 117.
(3) *Idem*, t. CXXIII, p. 157; t. CXXX, p. 269.
(4) *Idem*, t. LXXXIX, p. 129.
(5) Wagner. *Jahresbericht*, 1850, p. 439.
(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII. p. 352; t. CLXVI, p. 88.
(7) *Berliner Berichte*, 1880, p. 905.
(8) *Journal für praktische Chemie*, N.-F., t. XXII, p. 261.
(9) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, 5. 76.
(10) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. IX, p. 120; t. LXXI, p. 1; t. LXXIII, p. 56 et 123.

(Rochleder et Strecker) (1). En effet, Strecker a effectué la synthèse de la cholestrophane, en partant de l'acide parabanique dont le sel d'argent traité par l'iodure de méthyle fournit l'acide diméthyle-parabanique ou cholestrophane. Sa formule est par conséquent :

$$CO\left\langle\begin{array}{l} N\begin{array}{l}\diagup CH^5 \\ - CO\end{array} \\ \qquad\quad | \\ N\begin{array}{l}- CO \\ \diagdown CH^3\end{array}\end{array}\right.$$

Strecker considère l'acide amalique comme de l'alloxantine méthylée $C^8(CH^3)^4N^4O^7$. Dans ses recherches classiques sur les rapports existants entre la guanine, la xanthine, la théobromine, la caféine et la créatinine, il montre que l'acide urique, la guanine et la xanthine, donnent par oxydation de l'acide parabanique, la créatinine de l'acide méthylparabanique, et la caféine de l'acide diméthylparabanique, de manière que toutes ces substances doivent avoir entre elles des rapports très-intimes. La caféine, traitée par l'eau de baryte, donne, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, de l'acide carbonique, de l'acide formique, de l'ammoniaque, de la méthylamine, de la sarcosine, tandis que la créatine donne lieu dans ces conditions à une réaction analogue; il se forme de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de la sarcosine. Strecker (2) fait ressortir les analogies existantes entre la caféine et la créatine :

$$\begin{array}{l} NH = \underset{\substack{| \\ NH^2}}{C} - N\left\langle\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2.CO^2H \end{array}\right. \end{array}$$

qu'il exprime par les formules rationnelles suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{lllll} & N(CH^3) & - CO - & N(CH^3) \\ & | & & | \\ CN - & C & & CH^2 \\ & \| & & | \\ & N - CH^2 & & - CO \end{array}}_{\text{Caféine.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{llll} & NH & - & CO \\ & | & & | \\ HN = & C & & | \\ & | & & | \\ CH^3 - & N & - & CH^2 \end{array}}_{\text{Créatinine.}}$$

Ces formules ne sont qu'hypothétiques; toutefois, il est démontré que la caféine et la théobromine appartiennent aux dérivés de la guanidine et présentent par là même une position tout à fait exceptionnelle parmi les alcaloïdes, comme étant les seules bases qui sont en rapport avec cette série.

IV. — Rapports entre les alcaloïdes et les bases pyridiques

Les travaux de ces dernières années sur les acides obtenus par oxydation des différents alcaloïdes et appartenant à la série pyridique, semblent avoir une grande importance au point de vue de la constitution de ces corps intéressants.

En 1867, Huber (3) trouva qu'en traitant la nicotine avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique on obtient un acide amidé $C^6H^5NO^2$ qu'il trouva être plus tard (4) de l'acide pyridino-carbonique $C^5H^4N.CO^2H$, et qui distillé avec de la chaux donne une base huileuse C^5H^5N, soluble dans l'eau. Weidel (5) obtint le même acide par l'oxydation de la nicotine avec l'acide nitrique fumant; il trouva qu'il donne de la pyridine par distillation avec la chaux vive, mais il lui attribua la formule $C^{10}H^5N^2O^3$, au lieu de $C^6H^5NO^2$.

---

(1) *Idem*, CXVIII, p. 151.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 1.
(3) *Idem*, t. CXLI, p. 271.
(4) *Berliner Berichte*, 1870, p. 849.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 328.

Luiblin (1) démontra la production d'un acide pyridino-carbonique par l'oxydation de la nicotine avec la permanganate de potassium. En traitant la quinine, cinchonine, quinidine et cinchonidine par le permanganate, Hoogewerff et van Dorp (2), Ramsay et Dobbie (3), obtinrent de l'acide pyridino-tricarbonique ; un acide isomère a été obtenu par Weidel (4), en traitant la berbérine par l'acide nitrique concentré.

La pipéridine $C^5H^{11}N$ fournit de la pyridine C^5H^5N par oxydation (Koenigs) (5). Dernièrement, de Gerichten (5) a obtenu un acide pyridino carbonique au moyen d'un alcaloïde de l'opium, la narcotine. L'acide apophyllique monobasique $C^8H^7N^4$, obtenu par Wœhler et Anderson par oxydation de la cotarnine $C^{12}H^{13}NO^3$, se décompose, lorsqu'on le chauffe en une huile à réaction alcaline et à odeur de quinoline (Wœhler) (7); chauffé à 240-250 degrés avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se sépare du chlorure de méthyle et il se forme un acide bicarboné de la pyridine, identique avec l'acide cinchoméronique obtenu par Weidel (8) en oxydant les bases du quinquina par l'acide nitrique. De Gerichten envisage donc l'acide apophyllique comme un éther méthylique acide de l'acide cinchoméronique :

$$C^5H^3N\left\langle\begin{matrix}CO^2H\\CO^2.CH^3\end{matrix}\right.$$

et il admet que la cotarnine renferme déjà le groupe $(CO^2.CH^3)'$. On a donc obtenu jusqu'ici de la pyridine ou ses dérivés carboxyliques avec la nicotine, les bases du quinquina, la berbérine, la narcotine et la pipérine.

On est habitué à envisager les alcaloïdes comme une grande famille de bases plus ou moins apparentées et de distinguer dans celle-ci des groupes formés par les bases qui se rencontrent dans les mêmes plantes et présentent des caractères physiologiques et chimiques communs. Des faits analogues se passent pour beaucoup d'autres corps non azotés du règne végétal, qui peuvent se transformer les uns dans les autres (par exemple, beaucoup d'hydrates de carbone en dextrine, les camphres et les terpènes en cymol, etc.) On a trouvé également de ces rapports entre les alcaloïdes provenant de même plantes, par exemple, entre la caféine et la théobromine, la morphine et la codéine, la conhydrine et la coniine, l'hydrocotarnine et la cotarnine, l'harmaline et l'harmine, la strychnine et la brucine, la cinchonine et la quinine, la cinchonidine et la quinidine; ces derniers alcaloïdes ont tous donné à l'oxydation le même acide pyridino-tricarbonique. On peut donc admettre que les autres bases de l'opium et en général les alcaloïdes donneraient, par des traitements appropriés, des dérivés pyridiques. Une preuve que l'atropine et la coniine se comporteront de même, me semble être fournie par un travail récent de Harnack et Meyer (9). Ces auteurs ont trouvé dans les feuilles de Jaborandi, outre la pilocarpine $C^{11}H^{16}N^2O^2$, analogue par son action physiologique à la nicotine, un alcaloïde nouveau, la jaborine, qui agit comme l'atropine ; ils ont en outre confirmé les recherches de Poehl (10), qui a trouvé qu'en distillant la pilocarpine avec la potasse, on obtient, à côté de bases pyridiques (qui se trouvent aussi dans les eaux-mères de la préparation de la pilocarpine) une base volatile à 160 degrés, très-probablement identique avec la coniine et qui provient peut-être de la jaborine contenue dans le produit brut.

D'après tout ceci, il semble que la pyridine soit le noyau autour duquel doivent venir

(1) *Berliner Berichte*, 1877, p. 2136; *Annalen der Chemie*, t. CXCVI, p. 129.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCIV, p. 84.
(3) *Journal of the Chemical Society London*, t. XXXIII *Transactions*, 1879, p. 189.
(4) *Berliner Berichte*, 1879, p. 415.
(5) *Berliner Berichte*, 1789, p. 2341.
(6) *Idem*, 1880, p.1636.
(7) *Annalen der Chemie*, t. L, p. 24.
(8) *Idem*, t. CLXXIII, p. 76.
(9) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCIV, p. 67.
(10) *Berliner Berichte*, 1879, p. 2185.

se grouper tous les alcaloïdes, comme les corps aromatiques autour de la benzine. On connaît, il est vrai, quelques bases végétales qui ne dérivent aucunement de la pyridine, comme, par exemple, la bétaine, la sinapine et la muscarine, qui sont dans d'étroits rapports avec les bases oxyéthyléniques, la caféine et la théobromine qui, par leur grande teneur en azote, se rapprochent plus des bases animales que des végétales. Les premières ne sont pas rangées généralement dans la classe des alcaloïdes, qui comprend surtout les bases végétales dont la constitution est trop peu connue pour permettre de les ranger parmi les corps sériés. Si l'on ne veut compter parmi les alcaloïdes que ces espèces de corps, la meilleure définition à en donner serait la suivante :

On entend sous le nom d'*alcaloïdes*, les bases organiques végétales qui sont des dérivés pyridiques.

Le noyau pyridique serait alors analogue au noyau benzénique et la théorie si fructueuse de Kékulé pourrait lui être appliquée, probablement avec toutes ses conséquences. Il y a douze ans, Kœrner a émis l'hypothèse que la pyridine pourrait être une benzine dans laquelle un groupe CH est remplacé par N et que la quinoline est dans le même rapport avec la naphtaline. Cette hypothèse a été démontrée vraie par la transformation de l'hydrocarbostyrile ou acide orthoamidophénylpropionique :

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{ll} NH^2 & (1) \\ CH^2.CH^2\,CO^2.H & (2) \end{array} \right.$$

en quinoline et par l'oxydation de cette dernière en acide pyridine-dicarbonique. Ces rapports sont exprimés par les formules suivantes :

```
         H
         C       N
       //  \   /  \\
    NC       C      CH
     |       ||      |
    HC       C      CH
       \\  /   \  //
         C       C
         H       H
```

Quinoline.

```
        N
      //  \
    HC      CH
     |      ||
    HC      CH
      \\  /
        C
        H
```

Pyridine.

Qu'il me soit permis d'exposer ici les idées que je me suis faites sur les rapports des alcaloïdes avec les bases pyridiques, qui m'ont amené à étudier l'oxydation de la pipéridine, nicotine et coniine et à préparer des bases non oxygénées au moyen de la cinchonine et de la quinine.

La pipéridine, base secondaire, peut être transformée par oxydation en pyridine, base tertiaire, et il me semble que la meilleure manière d'expliquer la grande stabilité de la pipéridine en présence d'acide chlorhydrique à une haute température, est d'admettre que la pipéridine est un produit d'addition hydrogéné de la pyridine, ayant par conséquent pour formule :

```
        NH
      /    \
   H²C      CH²
    |        |
   H²C      CH²
      \    /
       CH²
```

Pipéridine.

```
        N
      /   \\
    HC      CH
     |       |
    HC      CH
      \   //
        C
        H
```

Pyridine.

D'après Cahours et Étard (1), la nicotine $C^{10}H^{14}N^2$ traitée par le ferricyanure potassique,

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XC, p. 275.

donne une base contenant 4H de moins, qu'il nomme isodipyridine $C^{10}H^{10}N^2$. En chauffant un des produits de décomposition de l'atropine, la tropine $C^8H^{15}NO$, avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique à 180 degrés, Ladenburg (1) a obtenu une base à odeur de coniine, la tropidine $C^8H^{13}N$, qui se forme avec élimination d'eau. Cette réaction est analogue à celle produite par Wertheim, qui a obtenu de la coniine avec la conhydrine et l'anhydride phosphorique :

$$\underbrace{C^8H^{17}NO}_{\text{Conhydrine.}} - H^2O = \underbrace{C^8H^{15}N}_{\text{Coniine}}$$

Il me semble probable que la tropidine est une collidine plus riche de 2 atomes d'hydrogène. La composition de ces bases montre les grandes analogies qui existent entre elles : collidine $C^8H^{11}N$; tropidine $C^8H^{13}N$, Coniine $C^8H^{15}N$; les deux premières sont des bases secondaires, la dernière est tertiaire. Or, d'après Ador et Bæyer (2), on obtient la collidine par distillation de l'aldehyde-ammoniaque et, d'après Wischnegradsky (3), on doit l'envisager comme de la triméthylpiridine; nous voyons que les recherches de Harnack et Meyer, relativement aux rapports existants entre ces trois bases, augmentent de probabilités.

On peut donc admettre que les alcaloïdes non oxygénés, ou les bases obtenues par leur décomposition, sont aux bases pyridiques ce que les terpènes sont au cymène; les alcaloïdes contiendraient d'après cela des noyaux pyridiques réduits, ce qui semble démontré par le fait que l'on rencontre souvent dans des plantes des bases qui ne diffèrent entre elles que d'un petit nombre d'atomes d'hydrogène, comme par l'harmaline et l'harmine, l'hydrocotarnine et la cotarnine, la cinchotine et la cinchonine, et on peut admettre que ces bases plus riches en hydrogène ont été formées par une réduction plus avancée ou des alcaloïdes produits primitivement, ou de leurs substances mères.

Comme on sait, les camphres sont en rapports très-étroits avec les terpènes et le cymène, et je pense que, dans beaucoup de cas, il existe des rapports analogues entre les alcaloïdes oxygénés et ceux non oxygénés, ainsi qu'entre les bases pyridiques et quinoliques et leurs polymères. Par exemple, la transformation de la conhydrine en coniine et de la tropidine en tropine, est analogue à la formation de terpènes avec le bornéol et l'anhydride phosphorique. En traitant la cinchonine avec l'oxy et le pentachlorure de phosphore, j'ai obtenu un chlorure $C^{19}H^{21}N^2Cl$ qui, traité par la potasse alcoolique, fournit une base $C^{19}H^{20}N^2$ dont les rapports avec la quinoline ne sont pas encore établis. La formation de ces produits est analogue à celle du camphène de bornéo $C^{10}H^{16}$ et du chlorure de bornéol $C^{10}H^7Cl$, au moyen du bornéol $C^{10}H^{18}O$.

Nous ne connaissons pas le mode d'union de l'oxygène dans les alcaloïdes oxygénés. La morphine, qui est une base tertiaire, contient, d'après Polstorff et Broockmann (4), trois hydroxyles, car elle donne, avec le chlorure de benzoyle, un composé tribenzoylique; d'après Wright et Rennie (5), on ne peut obtenir que de la dibenzoyl-morphine; dans la codéine, un des groupes OH de la morphine est remplacé par le méthoxyle OCH^3 et l'oxydabilité très-grande de la morphine en solution alcaline, rappelle certaines propriétés du pyrogallol; en solution ammoniacale, par exemple, la morphine est oxydée déjà par l'oxygène atmosphérique, à l'état d'oxydimorphine $C^{34}H^{36}N^2O^6$. (Polstorff et Broockmann. Mémoire cité.)

La cotarnine $C^{12}H^{13}NO^3$, contient très-probablement un groupe (CO^2CH^3) et le troisième atome d'O à l'état de méthoxyle. On voit, d'après ces quelques exemples, que l'oxygène ne se trouve pas toujours dans les alcaloïdes comme dans les camphres, à l'état de car-

(1) *Berichte Berliner*, 1879, p. 941.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 294.
(3) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1501.
(4) *Berliner Berichte*, 1880, p. 96.
(5) *Idem*, 1880, p. 1996.

boxyle $(CO)''$, ou d'oxhydryle $(OH)'$, bien que cela ait lieu probablement dans la plupart des cas; les camphres dérivent du cymène, les alcaloïdes des bases pyridiques et de leurs polymères, par addition d'hydrogène ou d'eau. Nous n'avons encore aucune idée des substances mères au moyen desquelles se forment ces deux grandes catégories de corps, si répandus dans le règne végétal (camphres et alcaloïdes), mais il semble qu'un squelette annulaire d'atomes, soit nécessaire à la formation de ces corps; pour les alcaloïdes, c'est un noyau pyridique, pour les camphres en anneau benzénique réduit. Nous ne pouvons pourtant passer sous silence quelques faits qui semblent contredire cette opinion, c'est-à-dire qu'on n'a pas pu obtenir des dérivés pyridiques par l'oxydation de certains alcaloïdes, tels que la morphine et la coniine. Ceci trouve une analogie dans certains produits d'oxydation de l'huile de térébenthine, les acides térébique et terpénylique, qui ne contiennent plus de noyau benzénique. En général, les difficultés de transformer un alcaloïde, ou ses produits de décomposition basiques, en dérivés pyridiques surréduits, augmentent avec le nombre d'oxhydriles libres, et d'atomes d'H d'addition.

J'avoue volontiers que ces idées générales sur la constitution des alcaloïdes ont besoin d'être confirmées par de nombreuses recherches, qui, je l'espère, seront d'une grande utilité pour la médecine et la pharmacie, surtout si l'on parvient à surmonter les difficultés qui ont empêché jusqu'ici de réaliser la synthèse de ces corps si importants, synthèses qui ne pourront se produire que lorsque nos connaissances sur la constitution de ces produits seront plus avancées. L'exemple de l'acide salicylique et de l'homatropine est là pour montrer l'utilité de recherches qui, entreprises la plupart du temps dans des buts théoriques, ont conduit à des applications industrielles fort importantes.

Avant de commencer la seconde partie de ce travail, nous allons faire mention des bases intéressantes obtenues par Wallach (1), par l'action du pentachlorure de phosphore sur des amides acides substitués. Ces bases sont des diamines tertiaires non oxygénées, qui montrent, au point de vue physiologique et chimique, de grandes analogies avec les alcaloïdes naturels.

Par l'action du PCl^5 sur la dipropyloxamide :

$$\begin{array}{l} CO.NH.C^3H^7 \\ | \\ CO.NH.C^3H^7 \end{array},$$

on obtient la chloroxalpropyline (2) $C^8H^{13}ClN^2$, qui se forme d'après Wallach (3) de la manière suivante :

Il se forme d'abord le produit :

$$\begin{array}{l} CCl^2.NH.C^3H^7 \\ | \\ CCl^2.NH.C^3H^7 \end{array},$$

qui perd $2HCl$ en donnant le chlorure d'imide :

$$\begin{array}{l} CCl : N.C^3H^7 \\ | \\ CCl : N.C^3H^7 \end{array}, \quad \text{ou} \quad CH^3.CH^2CH^2.N = CCl - CCl = N.CH^2.CH^2CH^3,$$

qui, en perdant encore $1 HCl$, donne la chloroxalpropyline, qui a une des formules suivantes :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, p. CLXXXIV, p. 1.

(2) Tout récemment, Wallach a réussi à préparer les bases non chlorées correspondantes. Ainsi, par exemple, en chauffant l'iodhydrate de chloraléthyline $C^6H^9N^2Cl$ (PCl^5 et diethyloxamide), avec du phosphore amorphe, Walbach et Stricker ont obtenu l'oxaléthyline $C^6H^{10}N^2$, qui ne contient plus de chlore. (*Berliner Berichte*, 1880, p. 511).

(3) *Berliner Berichte*, 1880, p. 522.

```
        N — C³H⁷
        ||
        C
      ╱   ╲
   ClC     CH²                          Cl — C = N — C³H⁷
    ||      |                                |
    N      CH²          ou                   C
      ╲   ╱                                ╱╱  ╲
        C                                 N     CH²
        H²                                 ╲   ╱
                                          H²C — CH²
       (I)                                   (II)
```

Wallach insiste sur la chaîne fermée, qu'il indique comme caractérisant le composé. Il pense que la première formule est plus probable ; elle explique mieux, d'après lui, la liaison énergique du chlore dans la molécule, tandis que, d'après la formule II, on serait en droit d'attendre l'élimination d'encore 1 mulécule de HCl du reste ($CCl = N — C^3H^7$). Or il est facile, à la simple inspection de la formule I, de se rendre compte des rapports de cette base avec la pyridine et, par conséquent, avec les alcaloïdes dont elle possède, du reste, les propriétés narcotiques.

SECONDE PARTIE

I. — Quinoline et Lépidine

La quinoline a été découverte par Gerhardt en 1842 (1). En chauffant la quinine avec la potasse caustique et un peu d'eau, il obtint, avec dégagement d'hydrogène, une base oxygénée $C^{18}H^{22}N^2O^2$, qu'il nomma quinoléine ; en opérant de la même manière avec la cinchonine (2), il trouva que la quinoléine obtenue ne contenait pas d'oxygène ; nous savons maintenant, d'après les recherches de Butlerow et Wischnegradsky (3), que la quinine donne, en effet, une base oxygénée $C^{10}H^9NO$, la quinolidine, tandis que la cinchonine donne la quinoline C^9H^7N. La formule actuelle de la quinoline a été établie par Laurent (4), d'après de nouvelles analyses de Gerhardt.

Dans ses recherches sur les bases du goudron de houille, Hofmann (5) étudia, à côté du kyanol ou aniline, le leucol de Runge et constata son identité avec la quinoline de Gerhardt; les deux bases donnent en effet, avec l'acide chromique, le même précipité jaune caractéristique. D'après Hofmann, l'huile de goudron de houille avec laquelle il avait effectué ses recherches contenait ²/₃ pour 100 de leucol et ¹/₃ pour 100 d'aniline. Plus tard, l'identité du leucol avec le quinoline fut révoquée en doute par Gr. Williams (6) qui en étudiant la décomposition de la cinchonine par la potasse, découvrit deux homologues supérieurs de la quinoline, la lépidine $C^{10}H^9N$ et la cryptidine $C^{11}H^{11}N$; il reconnut également la nature tertiaire de la quinoline. D'après Liebig et Wœhler (7), par l'action de l'acide cyanique sur l'aldéhyde, on obtient l'acide trigénique $C^4H^7N^3O^3$ qui, chauffé, charbonne et donne de la quinoline à côté d'acide cyanurique.

La thialdine $C^6H^{13}H^2$, obtenue par l'action de l'hydrogène surfuré sur l'aldéhyde ammoniaque additionnée d'un peu d'ammoniaque, donne, chauffée au rouge avec de la chaux, de la quinoline, qu'on reconnaît à son odeur caractéristique et à son sel platinique double. Toutefois, il est fort probable que la base ainsi obtenue par Liebig et Wœhler était de la collidine, qui présente des propriétés analogues à la quinoline et qui se forme, d'après Bæyer et Ador (8), par la distillation de l'aldéhyde ammoniaque.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLII, p. 310.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIV, p. 279.
(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 2093.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXII, p. 101.
(5) *Idem*, t. XLVII, p. 37 ; t. LIII, p. 427.
(5) *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 334 ; *Jahresbericht*, 1869, p. 361.
(6) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 291 ; t. LXI, p. 1.
(8) *Idem*, t. CLV, p. 311.

Lubavin (1), dans le laboratoire de Bæyer, a étudié en 1869 la quinoline provenant de la cinchonine et en a obtenu deux produits de substitution bien cristallisés, un acide sulfoconjugué et un dérivé tribromé. Tel était l'état de nos connaissances sur la quinoline lorsque j'entrepris, il y a trois ans, des recherches sur la quinoline et la cinchonine.

Nous avons déjà mentionné l'hypothèse de Kœrner sur la constitution de la quinoline ; si elle est vraie, on doit pouvoir obtenir la quinoline avec l'allylaniline, de même que la naphtaline se produit avec le phénylbutylène ou son bromure (Aronheim) (2) :

$$\underbrace{C^6H^5.CH^2.CH^2.CH : CH^2}_{\text{Phénylbutylène.}} - 4H = \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH = CH \\ | \\ CH = CH\end{array}\right.}_{\text{Naphtaline.}}$$

$$\underbrace{C^6H^5.NH.CH^2.CH : CH^2}_{\text{Allylaniline.}} - 4H = \underbrace{C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH^5 = CH \\ | \\ CH = CH\end{array}\right.}_{\text{Quinoline.}}$$

Déjà Perkin (3) avait essayé d'oxyder l'allyltoluidine dans l'espoir d'obtenir de la quinine :

$$2\left(\left.\begin{array}{l}C^{14}H^7 \\ C^6H^5 \\ H\end{array}\right\} N\right) + O^5 = C^{40}H^{24}N^2O^4 + H^2O$$

Au lieu de quinine, il obtint, en mélangeant la base substituée avec une solution de bichromate, un précipité brun sale. On sait comment, en étudiant l'oxydation d'une base plus simple, l'aniline, il fut amené à la découverte du violet qui porte son nom et qui fut la première matière colorante artificielle dérivée de l'aniline.

Si l'on fait passer les vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb, chauffé au rouge sombre, on obtient un liquide à odeur de benzonitrile. On purifie le produit avec l'acide sulfurique dilué ; on filtre du précipité de sulfate d'aniline et on agite le liquide filtré avec de l'éther ; la solution acide est faite bouillir avec une solution de bichromate de potassium, jusqu'à ce qu'un essai filtré ne soit plus altéré par le mélange oxydant. On rend le liquide alcalin et on le distille avec de la vapeur d'eau ; il passe des gouttes huileuses, à odeur de quinoline, dont le sel double de platine correspond à la formule :

$$(C^9H^7N.HCl)^2.PtCl^4$$

La formation de quinoline avec l'allylaniline, correspond à la synthèse de l'indol effectuée par Bæyer et Caro au moyen de l'éthylaniline :

$$C^6H^5NH - CH^2 - CH^3 - 4H = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}NH \\ CH\end{array}\right\rangle CH$$

et on peut admettre que, dans la formation de la quinoline, la chaîne latérale se condense dans la position ortho, comme cela a lieu pour l'indol et la naphtaline, au moyen du phénylbutylène.

La formule de Kœrner devenait, d'après cela, fort probable et elle fut définitivement démontrée par la belle synthèse de la quinoline effectuée par Bæyer avec l'hydrocarbostyrile. Par réduction de l'acide orthonitrophényl acétique, Bæyer (4) a obtenu de l'oxindol qui, traité par le pentachlore de phosphore, donne le chlorure d'oxindol ; ce dernier, traité par l'acide iodhydrique en solution acétique, donne du rétinindol C^8H^8NO ou C^8H^9NO qui fournit de l'indol à la distillation sèche.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 311.
(2) *Berliner Berichte*, 1873, p. 67.
(3) *Mierzinski Therfarbstoffe*, 1879, p. 33.
(4) *Berliner Berichte*, 1879, p. 456, 459 et 1313.

En se servant au lieu d'oxindol de son homologue, l'hydrocarbostyrile ou anydride orthoamidohydrocinnamique, il se forme d'abord un corps faiblement basique $C^9H^5Cl^2N$, la bichloroquinoline qui, traitée par l'acide iodhydrique en solution acétique à 240 degrés, donne la quinoline (1).

Ces transformations sont indiquées par les formules suivantes :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} CH^2 - CH^2COOH & (1) \\ NH^2 & (2) \end{array} \right.$$

Acide orthoamidohydrocinnamique.

Hydrocarbostyrile.

(I) ou (II)

Bichloroquinoline.

Quinoline.

En nitrant et réduisant successivement l'acide phénylangélique obtenue par Perkin au moyen de l'essence d'amandes amères et l'acide butyrique normal, Bæyer et Jackson ont obtenu un homologue de l'hydrocarbostyrile, l'éthylhydrocarbostyrile, qui se sépare à l'état d'anhydride neutre du mélange acide des acides amidés isomères. Ce corps, traité comme l'hydrocarbostyrile, donne de l'éthylquinoline et les produits intermédiaires (2), comme il ressort des formules suivantes :

Éthylhydrocarbostyrile.

Éthylchloroquinoline.

Éthylquinoline.

Le chlorure de phosphore n'agit pas ici comme substituant, car la deuxième place (en partant de l'azote) est prise par l'éthyle, ce qui rend plus probable pour la bichloroquinoline la formule (II). L'éthylquinoline a des propriétés analogues à la quinoline; la pe-

(1) *Berliner Berichte*, 1879, p. 460 et 1320.
(1) *Berliner Berichte*, 1880, p. 115.

tite quantité de matière n'a pas permis de rechercher si elle est identique avec la cryptidine et si elle donne par oxydation de l'acide cinchonique ou un produit isomère.

Les recherches de Bæyer et Jackson ont montré qu'on arrive à préparer les homologues de l'hydrocarbostyrile, toutes les fois que la coumarine correspondante existe. L'existence d'homologues de la quinoline avec plus de 5 atomes de carbone dans la chaîne latérale est invraisemblable, car, d'après Bæyer et Jackson, les hydrocarbostyriles correspondants ne semblent pas se former, comme, par exemple, par la nitration et réduction de l'acide phénylvalérique normal.

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$$

Bæyer et Jackson concluent de ces faits que le groupe amido, dans la position ortho, se combine facilement avec le deuxième ou troisième atome de carbone de la chaîne latérale, mais pas avec des atomes plus éloignés. Il se forme aussi directement un corps quinolique, lorsque le troisième atome de C n'existe pas à l'état de carboxyle, mais à celui de carbonyle (CO), comme dans la phényléthylméthylacétone, et l'on peut prédire avec de grandes probabilités que, dans tous les cas où le deuxième ou troisième atome de C existe à l'état de groupe aldéhydique, acétonique ou alcoolique, il se forme des anhydrides appartenant au groupe de l'indol ou de la quinoline (1).

Pour vérifier cette hypothèse, Bæyer et Jackson ont préparé au moyen de la phénylacétone un isomère du scatol, l'anhydride intramoléculaire de l'orthoamidophénylacétone :

$$C^6H^4 \left\langle {CH^2 \atop N =} \right\rangle C - CH^3$$

qu'ils nomment méthylkétol; c'est un homologue du kétol inconnu :

$$C^6H^4 \left\langle {CH^2 \atop N =} \right\rangle CH$$

qui serait isomère avec l'indol. Le méthylkétol se comporte d'une manière tout à fait analogue à l'indol. Comme on a vu, l'indol est dans d'étroits rapports de parenté avec la quinoline, chose à laquelle on ne pouvait guère s'attendre, es deux corps présentant des propriétes tout à fait différentes. Tandis que la quinoline est une base tertiaire énergique

```
        H                              H
        |                              C      NH
        C      N                     //  \  /   \
     //   \  /   \\               HC      C      CH
   HC      C       CH              |      ||     ||
   |       ||      |              HC      C------CH
   HC      C       CH               \\   /
     \\   /  \   //                   C
        C      C                      H
        H      H
```

qui distille sans décomposition et se fait du reste remarquer par sa stabilité, l'indol n'est qu'une base très-faible dont les sels sont décomposés déjà par ébullition avec l'eau; il distille en se décomposant partiellement et est en général très-instable; il contient un groupe imide, car il donne un composé acétylé (2). Nous trouvons dans la pyridine C^6H^5N, et le pyrrol C^4H^5N, les mêmes analogies que pour la quinoline et l'indol :

(1) *Berliner Berichte*, 1880, p. 187.

(2) Bæyer. *Berliner Berichte*, 1879, p, 1313.

```
        N
      /   \\
   HC       CH
   ||       |
   HC       CH
     \\   //
        C
        H
     Pyridine.

        NH
      /    \
   CH        CH
   ||        ||
   CH ------ CH
       Pyrrol.
```

Le pyrrol constitue donc l'anneau azoté de l'indol, tout comme la pyridine celui de la quinoline; cette dernière hypothèse est démontrée par l'oxydation de la quinoline à l'état d'acide pyridino-dicarbonique.

Cette formule du pyrrol correspond à la formule pour la furfurane de Bæyer (1):

```
        O
      /   \
   CH       CH
   ||       ||
   CH ----- CH
```

qu'il a ensuite changée en :

```
        O
      /   \
   CH ----- CH
   |        |
   CH ===== CH
```

comme s'accordant mieux avec la scission de l'acide furfuropropionique. Par la transformation de l'hydrocarbostyrile en quinoline, la constitution de cette base a pu être établie avec certitude; je me suis efforcé de chercher des méthodes de préparation plus commodes que celles effectuées au moyen de l'hydrocarbostyrile ou de l'allylaniline.

Par la distillation sèche de l'acroléineaniline, on obtient 70 pour 100 de quinoline, analoguement à la production de la picoline avec l'acroléine-ammoniaque d'après Bæyer (2). L'acroléine-aniline, préparée d'après la méthode de Schiff (3) est distillée dans de petites cornues par portions de 25 grammes. Il reste un résidu charbonneux abondant; on purifie le liquide distillé d'après la méthode indiquée par Bæyer pour la picoline, qui consiste à traiter la base par un mélange oxydant de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le liquide est rendu alcalin, distillé avec la vapeur d'eau et on extrait ensuite la quinoline à l'éther.

L'acroléine-aniline, qui, d'après Schiff, a pour formule $C^{18}H^{18}N^{2}$, devrait donner 2 molécules de quinoline avec perte de 4H; le rendement est toutefois très-faible; il semble se former, en même temps que la quinoline, une base bouillant à une température plus élevée. Oxydée directement, l'acroléine-aniline ne donne pas trace de quinoline.

Un moyen encore plus simple pour arriver à une bonne méthode de préparation de la quinoline m'a été indiqué par le beau travail de Græbe sur le bleu d'alizarine; il a déjà été rendu compte de ce travail dans le *Moniteur* (4).

Contentons-nous de rappeler que Græbe a obtenu, par réduction du bleu au moyen de la poussière de zinc, une base tertiaire énergique, non oxygénée, qu'il nomme *anthraquinoline*. Sa constitution et celle du bleu sont, d'après lui, exprimées par les formules suivantes :

---

(1) Bæyer. *Berliner Berichte*, 1878, p. 1358.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 281.
(3) *Idem*, supplém. 3, p. 343.
(4) *Moniteur scientifique*, 1879, p. 1201 et 1880, p. 483. et *Ann. Ch.*, t. CCI, p. 333.

```
     H           H
     C     CH    C
   //  \  / | \ /  \\
HC      C   |   C    CH
 |      ||  |   ||   |
HC      C   |   C    C
   \\  / \  | /  \ //  \
     C     CH     C     N
     H            |     ||
                 HC     CH
                   \   /
                     C
                     H
```

Anthraquinoline.

```
     H          OH
     C    CO    C
   //  \ /  \  /  \\
HC      C     C    COH
 |      ||    ||    |
HC      C     C     C
   \\  / \   /  \ //  \
     C    CO     C     N
     H           |     ||
                HC     CH
                  \\  /
                    C
                    H
```

Bleu d'alizarine.

Ainsi donc, l'anthraquinoline est à l'anthracène ce que la quinoline est à la benzine (1). Il était naturel alors de recourir pour la préparation de la quinoline à l'action de l'acide sulfurique et de la glycérine sur la nitrobenzine. Toutefois, on n'obtient ainsi que des traces de quinoline. L'action de l'aniline (1 partie sur un mélange de $1\,^1/_2$ à 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie de glycérine à 180-190 degrés) a conduit au résultat désiré; il se forme probablement d'abord de l'acroléine-aniline, qui, à l'état naissant, est oxydée par l'acide sulfurique en quinoline, avec un abondant dégagement d'acide sulfureux.

Ces deux méthodes ont été indiquées également par Skraup, dans la séance du 8 avril 1880 de l'Académie des sciences de Vienne. Ce dernier a également donné une méthode bien supérieure à la précédente, puisqu'elle lui a donné 70 pour 100 de quinoline du mélange employé; elle consiste à remplacer l'aniline par un mélange d'aniline et de nitrobenzine. Ici aussi il se forme probablement d'abord de l'acroléine-aniline qui est oxydée par l'oxygène de la nitrobenzine et fournit de la quinoline, tandis que le reste C^6H^5N de la nitrobenzine donne, en s'unissant à l'acroléine, encore une molécule de quinoline avec élimination d'eau.

Les réactions sont représentées par les équations suivantes :

$$(1)\qquad 2C^6H^5.NH^2 + 2C^3H^5(OH)^3 = \underbrace{C^{18}H^{18}N^2}_{\text{Acroléine-aniline.}} + 6H^2O$$

$$(2)\qquad C^{18}H^{18}N^2 + C^6H^5.NO^2 + C^3H^5(OH)^3 = \underbrace{3C^9H^7N}_{\text{Quinoline.}} + 5H^2O$$

Les idées de Græbe sur la constitution du bleu d'alizarine ont reçu une confirmation brillante par la synthèse de la quinoline de Skraup, qui a généralisé la réaction, en employant, au lieu des dérivés nitrés, les différents dérivés amidés, qui, d'après une communication particulière de M. Skraup, réagissent assez facilement sur le mélange de glycérine et d'acide sulfurique.

Un autre mode de formation de la quinoline, qui, sans être synthétique, présente un certain intérêt, a été découvert par Græbe et Caro (2). En oxydant l'acridine, qui se trouve en grande quantité dans le goudron de houille, au moyen du permanganate en solution diluée, ces savants ont obtenu un acide bicarboné de la quinoline $C^9H^5N(CO^2H)^2$, l'acide acridique, qui, distillé avec de l'hydrate de chaux, fournit la quinoline. L'acridine, qui est une base tertiaire aussi stable que la quinoline, a pour formule :

---

(1) La morphine $C^{17}H^{19}NO^3$ ne pouvant être nettement scindée par les alcalis, il est possible que l'anthraquinoline $C^{17}H^{11}N$ soit son dérivé pyridique fondamental.

(2) *Berliner Berichte*, 1880, p. 99.

```
          H
          |
          C       N
        //  \   /   \\
     HC       C       CH
     |        ||      |
     HC       C       CH
       \\   /   \   //
          C       C
          |       |
        H²C       CH
            \   //
              C
              H
```

De toutes ces méthodes de préparation de la quinoline, la meilleure est, sans contredit, celle de Skraup, à cause du bon marché des produits à employer, de la facilité d'exécution et surtout de la pureté du produit obtenu.

Les recherches suivantes (1) montreront qu'il est en effet très-difficile d'obtenir, au moyen de l'ancien procédé de préparation de la quinoline avec la cinchonine, un produit entièrement débarrassé de lépidine, qui est très-gênante en ce qu'elle modifie parfois les résultats analytiques et les points de fusion des différents dérivés.

ACTION DES RÉDUCTEURS SUR LA QUINOLINE (2)

Lubroni et Hofmann ont déjà remarqué la grande stabilité de la quinoline envers les agents oxydants. La quinoline est toutefois très-facilement attaquée par les réducteurs. Si on la chauffe avec de la poussière de zinc et de l'acide acétique glacial au bain-marie, la liqueur, filtrée à chaud, est précipitée par beaucoup d'eau à l'état de flocons volumineux. Le corps ainsi obtenu est un produit faible qui se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique, et est précipitée par l'addition d'acétate de sodium; les solutions acides concentrées sont même décomposées en partie par l'addition de beaucoup d'eau. La solution sulfurique diluée donne une coloration rougeâtre avec une goutte de nitrite de sodium, et, après peu de temps, il se sépare des flocons d'un jaune rougeâtre. L'acide nitrique, concentré à l'ébullition, produit une coloration d'un rouge intense et il se forme un acide soluble en rouge foncé dans les alcalis. Il en est de même du composé obtenu par Weidel (3), en traitant la cinchonine avec l'acide nitrique, qu'il nomme *acide quinolique* ou *dioxynitroquinoline* $C^9H^6N^2O^4$. La base en solution alcoolique donne avec une solution alcoolique d'acide picrique un précipité jaune; avec de $HgCl^2$ alcoolique, un précipité d'un blanc sale; avec une solution alcoolique de nitrate d'argent, un précipité blanc d'abord, qui noircit rapidement.

La base, bouillie avec l'oxyde d'argent et l'eau, dégage nettement l'odeur de la quinoline.

L'action réductrice de l'amalgame de sodium en solution alcoolique semble donner les mêmes résultats; mais, dans aucun de ces deux cas, on n'a pu obtenir des dérivés cristallisés.

J'ai réussi à obtenir un produit plus pur en faisant bouillir de la quinoline préparée d'après le procédé Skraup avec de la poussière de zinc et de l'ammoniaque; le résidu, fait bouillir avec de la benzine et précipité par l'éther de pétrole à plusieurs reprises, donne un produit amorphe faiblement jaunâtre qui fond entre 161-162 degrés et donne à l'analyse des chiffres s'accordant à très-peu de chose près avec la formule de l'hydroquinoline C^9H^9N, ou au double de celle-ci $C^{18}H^{18}N^2$, correspondant alors à l'hydroquinoline.

---

(1) Voir *Action des réducteurs sur la quinoline.*

(2) Kœnigs. *Berliner Berichte*, 1879, p. 101.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 76.

En faisant agir l'amalgame de sodium sur la quinidine et la lépidine sèche, Gr. Williams (1) a obtenu de la diquinoline et de la dilépidine. Anderson (2), de même, a obtenu au moyen de la pyridine et de la picoline des composés polymères. Si l'on considère aussi que Græbe et Caro (3), en faisant bouillir l'acridine $C^{12}H^{9}N$, qui est un dérivé quinolique avec de l'alcool et de l'amalgame de sodium, ont obtenu deux produits de réduction non oxygénés, un cristallisé $C^{24}H^{20}N^{2}$, l'autre amorphe $C^{24}H^{22}N^{2}$ (?); il est probable que la quinoline, sous l'influence des agents réducteurs, se polymérise, en donnant de la diquinoline qui est réduite et se transforme en un produit plus hydrogéné $C^{18}H^{18}N^{2}$.

Bæyer (4) a obtenu un corps analogue à ce dernier, le rétinindol $(C^{8}H^{8}NO)^{2}$, ou $C^{8}H^{9}NO$, en faisant agir l'HI en solution acétique sur le chloroxindol. Dans cette réaction, de l'oxygène est absorbé, tout en une dans la formation du rouge de pyrrol. Le rétinindol est un corps blanc, amorphe, à propriétés faiblement basiques, qui donne avec l'acide nitreux une solution rouge. Cette solution laisse déposer quelque temps après des flocons rouges qui ne peuvent plus se transformer nettement en indol; il diffère notablement de l'hydrodiquinoline par sa teneur en oxygène.

Le corps amorphe, incolore et non volatil, obtenu par Bæyer par la réduction de la dichloroquinoline en solution alcoolique avec l'amalgame de sodium, donne, par oxydation au moyen de l'acide chromique, très-peu de quinoline, et est probablement identique avec l'hydroquinoline. Wischnegradsky (5) a traité la quinoline par le zinc et l'acide chlorhydrique, et a obtenu, à côté d'un produit résineux, amorphe, qu'il tient pour identique avec le produit que j'ai obtenu au moyen de l'acide acétique et la poussière de zinc, une base liquide, bouillant à peu près à la même température que la quinoline, dont le sel chlorhydrique doit être différent du chlorhydrate de quinoline. En répétant ces expériences, je n'ai pu obtenir que le produit solide. Les recherches subséquentes de Bæyer et Jackson, sur les anhydrides intramoléculaires des bases homologues avec de l'orthoamidophénylacétone, par exemple :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH^{2}.CH^{2}.C\boxed{O}.CH^{3}\\ N\boxed{H^{2}}\end{matrix}\right.$$

conduiront probablement à la découverte d'hydroquinolines homologues, à constitution connue, et il sera très-intéressant de comparer leurs propriétés avec celles de l'hydrodiquinoline.

L'hydrodiquinoline semble être une base secondaire, car l'acide nitreux produit dans sa solution acide un précipité floconneux qui, après un lavage soigné, donne la réaction de Liebermann. L'acide nitreux n'agit pas sur des solutions acides de quinoline.

Ainsi donc, la quinoline tertiaire se transforme par réduction en une base secondaire beaucoup plus faible en se polymérisant. Une transformation semblable, par addition d'H, semble se produire aussi avec l'iso-indol obtenu par Stædel et Rügheimer au moyen de l'acétylbenzine chlorée ou bromée; l'iso-indol, isomère de l'indol, semble avoir pour formule :

$$\begin{matrix}C^{6}H^{5} - C - CH^{2}\\ \diagdown\ \diagup\\ N\end{matrix}$$

Traité par l'HI, il se transforme en un produit basique qui donne avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé (6) et semble être, par conséquent, une base secondaire. L'iso-indol lui-même n'est attaqué ni par l'anhydride acétique, ni par le chlorure d'acétyle. On

(1) *Chemical News*, 1878, t. XXXVII, p. 85.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 274.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 265.
(4) *Berliner Berichte*, 1879, t. XIV, p. 1481.
(5) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1481.
(6) *Berliner Berichte*, 1878, p. 1745; 1877, p. 1830.

ne sait pas encore exactement si les produits de réduction de l'acridine, base si analogue à la quinoline, appartiennent à la série des bases tertiaires.

J'ai essayé de méthyler l'hydrodiquinoline; cette base est très-difficilement attaquée par l'iodure de méthyle. En chauffant, par exemple, à 130-140 degrés, 2 parties d'hydrodiquinoline avec 1p.5 d'iodure de méthyle et 6 parties d'alcool méthylique, la base a été à peine altérée.

COMPOSÉS NITRÉS ET AMIDÉS (1)

Les produits de substitution de la quinoline ont été découverts par Lubavin (2); cet auteur a étudié la tribromoquinoline (173-175 degrés) et un acide sulfoconjugué de la quinoline. Les deux produits cristallisent bien, sont presque aussi stables que la quinoline elle-même et possèdent à peine des propriétés basiques. Bæyer a obtenu une bichloroquinoline comme produit intermédiaire dans la transformation de l'hydrocarbostyrile en quinoline, ainsi que nous l'avons vu plus haut; c'est un corps cristallin, fondant à 104-105 degrés et volatil avec les vapeurs d'eau. Vis-à-vis des acides énergiques, il se comporte comme une base faible.

D'aprés Lubavin, l'acide nitrique ordinaire bouillant n'altère pas la quinoline; l'acide fumant n'agit pas à froid; en chauffant, il se dégage des vapeurs nitreuses et le liquide est précipité par l'eau. En 1874, Weidel (3) prétend avoir obtenu, par ébullition prolongée de la quinoline avec l'acide nitrique, un corps bien cristallisé dont il se réservait l'étude. Comme cet auteur n'a plus rien publié depuis, j'ai cru pouvoir à mon tour étudier l'action de l'acide nitrique sur la quinoline.

Si, à un mélange refroidi de 4-5 parties d'acide nitrique fumant et 8 parties d'acide sulfurique fumant, à 8-10 pour 100 d'anhydride, on ajoute peu à peu une solution de quinoline dans l'acide nitrique concentré, le liquide reste clair, même après addition d'eau, et ce n'est que la soude caustique en excès qui y fait naitre un précipité de flocons brunâtres qui se séparent facilement à chaud. Ces flocons, lavés à l'eau et séchés sur des plaques poreuses, sont dissous dans la benzine; la solution est décolorée par le noir animal et le liquide filtré est additionné d'éther de pétrole.

Le liquide se trouble immédiatement et il se sépare des gouttelettes huileuses qui se solidifient en cristaux blancs, surtout si on les frotte avec une baguette en verre. On cristallise ces corps avec l'alcool et le noir animal, et on sèche les cristaux dans le vide sur l'acide sulfurique.

L'analyse de ce produit a démontré que c'était un mélange de nitroquinoline et de son homologue, le nitrolépidine :

	Calculé pour		Trouvé.	
	$C^9H^6N^2O^2$.	$C^{18}H^8N^2O^2$.	I	II
C..........	62.07	63.83	62.77	....
H..........	3.45	4.25	4.05	....
N..........	16.09	14.89	15.7	15.1

Outre cela, le produit (I) n'avait pas un point de fusion bien net; il se ramollissait à 68 degrés et ne fondait complètement qu'à 88 degrés. La quinoline employée dans ces expériences provenait de mélanges riches en lépidine, ou avait été préparée avec la cinchonine (I). Son point d'ébullition était situé entre 215-245 degrés.

La nitroquinoline est encore une base énergique qui se dissout facilement dans les acides étendus. Elle est difficilement soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans la benzine. Si on ajoute à sa solution alcoolique de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine en excés, on obtient un sel double d'un

(2) Kœnigs, *Berliner Berichte*, 1879, p. 448.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 311.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 76.

jaune clair qui se précipite et que l'on peut cristalliser au moyen de l'acide chlorhydrique dilué, additionné d'un peu de chlorure de platine.

Ici encore l'analyse donne des résultats intermédiaires entre la composition du composé quinolique et lépidique :

	Calculé pour		
	$[C^9H^6N^2O^2HCl]_2PtCl^4$.	$(C^{10}H^8N^2O^2HCl)_2PtCl^4$.	Trouvé.
Pt =	26.02 pour 100.	25.09 pour 100.	25.42

Le produit cristallisé se présente sous forme de jolies aiguilles d'un jaune rougeâtre.

En me servant d'une assez grande quantité de quinoline très-riche en lépidine, je suis parvenu, par des cristallisations répétées dans l'alcool, à obtenir une nitrolépidine bien cristallisée qui fond à 125-127 degrés. Le sel double de platine a donné à l'analyse des résultats concordants avec la formule :

$$[C^{10}H^8N^2O^2.HCl]_2PtCl^4$$

Les composés nitrés de la quinoline et de la lépidine cristallisent si bien et sont d'une préparation si facile qu'ils pourraient servir à constater l'identité de la quinoline du goudron de houille avec celle préparée d'après la méthode de Skraup et avec la quinoline obtenue avec la cinchonine. Cette dernière peut être obtenue privée de lépidine, par distillation de l'acide cinchonique avec la chaux.

A côté de la nitroquinoline, surtout en faisant agir dans la préparation pendant longtemps l'acide nitrique fumant à l'ébullition, il se forme un composé acide que l'on peut isoler de la manière suivante :

On chasse par ébullition l'acide nitrique en excès, on ajoute de l'eau et on agite avec de l'éther. La solution éthérée, traitée par la soude, donne avec cette dernière une dissolution rouge qui contient le sel de sodium d'un acide, probablement identique avec l'acide quinolique de Weidel, qu'il envisage comme de la bioxynitroquinoline :

$$C^9H^4N \left\{ \begin{array}{l} NO^2 \\ (OH)^2 \end{array} \right.$$

Pour réduire la nitroquinoline, on l'introduit peu à peu en solution chlorhydrique dans un mélange réducteur d'étain et d'acide chlorhydrique. Après peu de temps, il se forme un précipité blanc qui semble être une combinaison de chlorhydrate de nitroquinoline avec le chlorure stanneux. Pour achever la réduction, on chauffe au bain-marie et on refroidit le mélange chaque fois, avant l'addition d'une nouvelle quantité de solution de nitroquinoline.

Par une certaine concentration, il se sépare, après refroidissement, un composé cristallin, jaune, qui se dissout de nouveau en chauffant; on ajoute à cette solution jaune de la potasse caustique en excès et on distille le liquide alcalin, qui contient en suspension des flocons blancs, au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Il distille une huile qui se solidifie dans le réfrigérant en beaux cristaux blancs; on les lave avec un peu d'eau et on les sèche dans le vide sur l'acide sulfurique. Ils fondent à 71-74 degrés et donnent à l'analyse des résultats correspondants à une amidolépidine. La quinoline employée pour cette opération provenait de l'usine Geigy, de Bâle, et était fort riche en lépidine; elle servait autrefois à la fabrication de la cyanine. Je me suis servi de la fraction distillant de 215 à 245 degrés. En employant de la nitrolépidine pure, j'ai obtenu plus tard un produit amidé, fondant à 74 degrés.

L'amidolépidine est soluble en jaune dans les acides dilués; sa solution sulfurique donne, additionnée de bichromate de potasse, une coloration rouge foncé. Elle est assez soluble dans l'eau, sa solution aqueuse se trouble par addition d'une lessive de soude caustique concentrée; elle distille beaucoup plus difficilement d'une solution dans l'eau pure, que d'une solution rendue alcaline avec de la soude, et on peut, par conséquent,

obtenir une nouvelle quantité de cristaux d'amidolépidine en distillant de nouveau les eaux de distillation d'une opération précédente, après addition de soude caustique. Le sel double de platine est encore plus soluble dans l'acide chlorhydrique dilué froid, que celui de la nitroquinoline. L'action de l'acide nitreux sur l'amidolépidine n a pas donné jusqu'ici de produit bien caractérisé; une solution diluée de sulfates d'amidolépidine, contenant un excès d'acide, et qui présente une couleur jaune rougeâtre, additionnée d'un peu moins que la quantité théorique de nitrate de soude, ne donne lieu à aucun changement à froid. En chauffant légèrement, a lieu un dégagement gazeux; la solution brunit fortement et une addition d'alcool y fait naître des flocons brun sale, dont je n'ai pu obtenir aucun dérivé cristallisé.

OXYDATION DE LA QUINOLINE ET DE LA LÉPIDINE (1)

On a déjà fait remarquer précédemment la grande stabilité de la quinoline envers les oxydants.

D'après l'hypothèse de Kœrner, qui a été brillamment démontrée au moyen de la synthèse de la quinoline avec l'hydrocarbostyrile, la quinoline est à la pyridine ce que, d'après la formule généralement admise de Erlenmeyer et Græbe, la naphtaline est à la benzine. On peut donc se demander si, par l'oxydation de la quinoline, c'est l'anneau pyridique ou l'anneau benzénique qui est oxydé. La grande résistance des bases pyridiques à l'oxydation et le fait que, par oxydation énergique des alcaloïdes du quinquina, on obtient de l'acide pyridino-tricarboxylique, rendaient probable l'inaltérabilité de l'anneau pyridique à l'oxydation. Peut-être pourrait-on, en variant les conditions de l'expérience, oxyder une fois l'anneau pyridique, l'autre fois l'anneau benzénique, et arriver, dans le premier cas, à un dérivé de la benzine; dans le second, à un dérivé pyridique. On démontrerait ainsi la véritable nature ou liaison naphtalique, si l'on peut s'exprimer ainsi, de la pyridine et de la benzine dans la quinoline.

Dans ce but, j'essayai d'abord, en faisant réagir du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique sur la quinoline, d'obtenir du chloranile, qui aurait ainsi démontré la présence d'un noyau benzénique.

Ces recherches n'ayant pas été couronnées de succès, j'entrepris alors l'étude de l'action du permanganate de potassium sur la quinoline et sur l'amidoquinoline ou amidolépidine, corps plus facilement attaquables, dans l'espoir d'arriver ainsi, par destruction de l'anneau benzénique, à un acide orthophtalique de la pyridine, ou à un acide aromatique, par exemple l'acide anthranilique :

```
       H                   CO²H                  H
       C    N               |   N                C    NH²
    //   \ /  \\             \ /  \\          //   \ /
 HC       C     CH           C      CH      HC       C
 |        ||    |            ||     |       |        ||
 HC       C     CH           C      CH      HC       C
    \\   / \   //           / \   //           \\   / \
       C     C             |    C                 C     CO²H
       H     H            CO²H  H                 H
```

D'après une courte Note dans le *Dictionnaire de chimie*, de Wurtz, et dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVIII, p. 257, Dewar a obtenu, par l'action du permanganate de potassium sur la quinoline, de l'acide quinolino-carboxylique, à côté d'un acide peu étudié. Le sel de potassium du premier acide, chauffé avec la chaux, donne du pyrrol et d'autres bases.

En oxydant le sulfate de leucoline avec du permanganate de potassium, Dewar (2) a obtenu un acide cristallisé $C^9H^9NO^3$, qui, distillé avec de la chaux sodée, donne du pyrrol, de l'aniline et un peu d'ammoniaque, en laissant un résidu charbonneux, tandis que,

---

(1) Kœnigs. *Berliner Berichte*, 1879, p. 983.

(2) *Berliner Berichte*, 1877, p. 736.

par fusion avec la potasse, il se forme de l'acide salicylique avec dégagement d'ammoniaque. et, en chauffant avec de la glycérine, de l'aniline et une petite quantité d'une substance analogue à l'indol.

J'oxydai d'abord 20 grammes de la quinoline riche en lépidine avec une solution de 150-160 grammes de $KMnO^4$ dans 10 litres d'eau à 40-50 degrés. Le liquide, soumis à l'ébullition, est filtré et acidulé avec l'acide sulfurique. Le liquide filtré, évaporé, laisse déposer du sulfate de potasse et un sel organique (oxalate?); on filtre et précipite l'eau-mère avec de l'acétate neutre de plomb. Le précipité, bien lavé, est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré donne par évaporation des aiguilles jaunes, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau, avec addition de noir animal. Le corps ainsi obtenu fond à 190 degrés en brunissant et en dégageant des gaz; il se forme aussi un sublimé. Chauffé avec de la chaux sodée, on remarque nettement l'odeur de pyridine.

La solution de l'acide donne, avec le sulfate ferreux, une coloration d'un jaune rougeâtre; avec l'acétate cuivrique, un précipité floconneux d'un bleu clair difficilement soluble.

D'après les résultats analytiques, je croyais avoir entre les mains un mélange d'acide mono et bicarboxylique de la pyridine. Dans l'espoir de pouvoir séparer complétement ces deux acides, ainsi que l'acide oxalique qui aurait pu se former, je fis bouillir le produit d'oxydation avec l'hydrate de baryum, précipitai l'excès de baryte par l'acide carbonique et additionnai le liquide filtré d'acétate de plomb. En opérant, du reste, comme pour la première opération, j'obtins des résultats analytiques se rapprochant davantage de la formule d'un acide bicarboné. Ce fut alors que je constatai que le précipité barytique contenait, outre du carbonate et de l'oxalate, le sel d'un acide organique azoté, difficilement soluble dans l'eau.

Je modifiai alors le mode opératoire de la manière suivante : On oxyde la base comme précédemment, neutralise le liquide filtré avec de l'acide nitrique, précipite l'acide par le nitrate de plomb à l'état de sel de plomb, qui, traité par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide libre. Le liquide filtré est neutralisé par l'eau de baryte et filtré à chaud. Le précipité est extrait plusieurs fois à l'eau bouillante et les liquides réunis, traités par l'acide sulfurique dilué, donnent l'acide libre qui cristallise en aiguilles blanches brillantes. D'après l'analyse, on a affaire à l'acide picolino-dicarbonique. Ce corps fond à 186 degrés en dégageant de l'acide carbonique. Chauffé avec précaution, il sublime un nouvel acide (acide picolino-monocarbonique?) qui n'a pas été étudié davantage. La solution aqueuse donne avec le sulfate ferreux une coloration jaune qui disparaît par l'addition d'un peu d'acide sulfurique; l'acétate de calcium ne donne pas de précipité, l'acétate de cuivre précipite la solution acide aqueuse en brun clair, le nitrate d'argent en flocons blancs.

Pour ces oxydations, j'avais employé la quinoline de Geigy, très-riche en lépidine, et l'acide picolino-dicarbonique se forme évidemment par l'oxydation de la lépidine, qui, d'après cela, contiendrait le groupe méthyle dans l'anneau pyridique (1).

Il n'est pas sûr que cet acide soit identique avec celui obtenu par Wischnegradsky par oxydation de l'aldéhydine (2).

L'acide pyridinino-carbonique obtenu par l'oxydation de la quinoline n'a pas été obtenu pur, mais mélangé au composé homologue. Je ne puis par conséquent pas affirmer que la coloration obtenue au moyen du sulfate ferreux soit propre à l'acide pur. Pendant que j'étais occupé à préparer de la quinoline pure, pour la soumettre ensuite à l'oxydation, parut un Mémoire de Hoogewerff et Van Dorp (3), sur l'oxydation de la quinoline du goudron de houille, ou leucoline, au moyen du permanganate de potassium. Ces chimistes ayant obtenu également une pyridine bicarboxylée, je n'ai pas poursuivi l'oxy-

---

(1) *Berliner Berichte*, 1880, p. 912.
(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 747.
(3) *Berliner Berichte*, 1878, p. 747.

dation de la base et ai préféré employer la quinoline pure pour des essais de réduction. J'ai l'intention de constater l'identité des deux quinolines, par comparaison cristallographique de leurs dérivés nitrés. Malheureusement, il ne m'a pas été possible jusqu'ici de me procurer de leucoline.

Dans un Mémoire paru tout récemment (1), Hoogewerff et Van Dorp indiquent que la quinoline de la cinchonine donne le même acide pyridino-dicarboxylique que la base provenant du goudron de houille. Finalement, ces auteurs ont trouvé (2) que la lépidine pure, oxydée avec une solution bouillante de permanganate, donne un acide pyridino-tricarboxylique qui est identique avec l'acide obtenu au moyen des alcaloïdes du quinquina. Il se forme un produit intermédiaire, l'acide méthylpiridinodicarboxylique, qui n'est plus aussi facilement attaqué que la lépidine par le permanganate de potassium et qu'ils n'ont pas encore étudié en détail. Wischnegradsky (3), en oxydant le sulfate de quinoline avec une solution à 50 pour 100 d'acide chromique, a obtenu aussi de l'acide pyridinodicarbonique, qu'il dit être identique avec l'acide obtenu par Ramsay et Doblie par l'oxydation de la cinchonine. Hoogeverff et Van Dorp, ayant démontré que ce dernier acide est un dérivé non pas bi, mais tricarboxylique, l'acide obtenu par Wischnegradsky semble être dû à la présence de lépidine dans la quinoline soumise à l'oxydation.

On peut donc, d'après les résultats obtenus par différents auteurs, admettre que la quinoline donne par oxydation de l'acide pyridinodicarbonique ou quinolique, et que la lépidine donne d'abord son homologue, l'acide picolinodicarbonique, et plus tard, par l'oxydation d'un groupe CH^3, de l'acide pyridinotricarbonique.

II. — Acides pyridinocarboxyliques et bases pyridiques.

Ainsi que nous l'avons souvent dit, on peut envisager la pyridine comme le noyau caractéristique des alcaloïdes. Parmi les nombreux dérivés carboxyliques de la pyridine, qui ont été obtenus dans ces derniers temps par l'oxydation des alcaloïdes et des bases pyridiques et quinoliques, l'acide quinolique préparé avec la quinoline est le seul dont on connaisse la position des groupes carboxyles entre eux et relativement à l'azote. Il semble donc être appelé à jouer dans la détermination du lieu des composés pyridiques le même rôle que l'acide orthophtalique a joué pour les composés benzéniques.

```
       H            CO2H
       C    N        |  N               N
     //  \ / \\       \/  \\           /  \\
   HC     C    CH      C    CH       HC    CH
   |      ||   |       ||   |        ||    |
   HC     C    CH      C    CH       HC    CH
     \\  / \  //      / \  //          \  //
       C    C        |   C               C
       H    H      CO2H  H

      Quinoline.      Acide           Pyridine.
                    quinolique.
```

On connaît déjà les trois acides pyridinomonocarboniques prévus par la théorie. Ce sont : l'acide nicotique, l'acide picolique, qui se forment en même temps que l'acide nicotique au moyen de l'huile animale de Dippel, et l'acide γ-piridinocarbonique. Ce dernier a été obtenu par Skraup (4), en chauffant le dérivé tricarboxylique de la pyridine, qui est un produit d'oxydation des bases du quinquina. Hoogewerff et Van Dorp (5) l'ont

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCIV, p. 107.
(2) *Berliner Berichte*, 1880, p. 1639.
(3) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1481.
(4) *Wiener Monatshefte*, 1880, p. 184.
(5) *Berliner Berichte*, 1880, p. 61.

préparé au moyen de l'acide cinchoméronique, et finalement, Weidel et Herzig (1), au moyen de l'acide lutidique.

Hoogewerff et Van Dorp ont nommé l'acide γ-monocarboxylique *acide pyrocinchoméronique*, et Weidel et Herzig, *acide isonicotique*. Les acides pyridiques, polybasiques, perdent en général, en les chauffant, de l'acide carbonique, tout comme beaucoup d'acides aromatiques amidés tels que l'acide anthranilique, amidophtalique, etc., et se transforment en acides contenant moins de groupes carboxyles. On connaît sûrement quatre acides bicarbonés de la pyridine, sur les six isomères prévus par la théorie : l'acide quinolique, l'acide cinchoméronique obtenu d'abord par Weidel par l'oxydation de la cinchoméronine, et, plus tard, de la quinine par l'acide nitrique, dont la formation a été encore remarquée par Skraup en chauffant l'acide pyridinotricarbonique, et par de Gerichten, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide apophyllénique. Deux autres acides pyridinodicarboniques ont été obtenus par Weidel et Herzig, par l'action des oxydants sur les lutidines (diméthylpyridines; point d'ébullition : 150-170 degrés) contenues dans le goudron animal; ils les ont nommés *acides lutidique* et *isocinchoméronique*; le premier donne, à une haute température, de l'acide isonicotique; le second, de l'acide nicotique. Par l'oxydation des alcaloïdes du quinquina, de l'acide cinchonique et de la lépidine avec le permanganate de potassium, il se forme un acide pyridinotricarboxylique; cet acide, chauffé, donne d'abord de l'acide cinchoméronique etfinalement l'acide γ-carboxylique. L'acide berbéronique obtenu par Weidel par l'oxydation de la berbérine au moyen d'acide nitrique est aussi un acide pyridinotricarboxylique. Comme il a été dit plus haut, on a obtenu, par oxydation de la lépidine et de l'aldéhydine des acides bicarbonés de la picoline.

D'après une communication particulière que je dois à l'obligeance de M. le docteur Bœttinger, l'acide uvitonique obtenu par cet auteur (2), en faisant agir l'ammoniaque sur l'acide pyroracémique, est réellement un acide bicarboné de la picoline.

Weidel a fait une remarque fort intéressante sur quelques-uns de ces acides carbonés de la pyridine. En 1874, en traitant par l'amalgame de sodium, en solution alcaline, les acides cinchoméronique, nicotique et picolique, il remarqua une élimination de la totalité de l'azote à l'état d'ammoniaque et la formation d'acides non azotés qui contiennent 1 atome de plus que leurs générateurs. L'acide picolique, par exemple :

$$C^6H^5NO^2 = (C^5H^4N)CO^2H$$

donne un acide présentant la composition d'un acide oxysorbique :

$$C^6H^8O^3 = (C^5H^7O)CO^2H$$

L'acide nicotique forme un acide identique ou seulement isomère avec le premier, tandis que l'acide cinchoméronique :

$$C^7H^5NO^4 - (C^5H^3N)(CO^2H)_2$$

donne l'acide cinchonique :

$$C^7H^6O^5 = (C^5H^4O)(CO^2H)_2$$

L'étude de ces produits, que Weidel s'est réservée, promet d'être d'une grande importance pour la détermination du lien dans les dérivés pyridiques. En vertu de la grande stabilité de ces produits, l'élimination d'azote du noyau qui a lieu si facilement sous l'influence de l'amalgame de sodium est remarquable à plus d'un titre. Ces réactions rappelent la scission du noyau furfurique en acide furfuropropionique :

(1) *Wiener Monatshefte*, 1880, p. 1.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVIII, p. 1.

```
HC = CH
|    |
HC — CH — CH — CH² — CH² — CO²H
 \  /
  O
```

effectuée par Bæyer (1), par l'action de l'eau de brome. Il se forme d'abord probablement un acide aldéhydoacétonique qui donne l'acide furonique :

$$CO^2H - CH = CH - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

par l'action de l'oxyde d'argent.

On ne peut encore affirmer que, par analogie, il se forme dans la destruction de l'anneau pyridique par l'amalgame de sodium un acide aldéhydique, quoique l'acide obtenu par réduction de l'acide picolique présente lui-même des propriétés réductrices énergiques. Un acide semblable devrait donner d'abord, sous l'influence de l'amalgame de sodium, l'acide alcoolique correspondant. Il est probable que la transformation des acides pyridinocarboniques en acides non azotés, dépend de la position des groupes carboxyles relativement à l'azote.

Il est probable qu'on arrivera à des acides pyridinocarboniques à position connue par l'oxydation des homologues de la quinoline, que l'on pourra préparer d'après les méthodes synthétiques de Bæyer et Jackson. Une comparaison de ces acides avec ceux obtenus en partant des alcaloïdes, ou des bases pyridiques, sera du plus haut intérêt au point de vue de la détermination du lieu chimique dans ces derniers.

Il est indiscutable qu'il est de la même importance pour la constitution des homologues de la pyridine de connaître celle des dérivés carboxyliques, tout comme celle des acides aromatiques, donne la clé des isomèries des homologues de la benzine.

On connaît, il est vrai, des synthèses de deux homologues de la pyridine, la picoline et la collidine, mais ces synthèse ne permettent pas de tirer des conséquences sur leur constitution. Bæyer (2) a obtenu la picoline par la distillation de l'acroléine-ammoniaque et en chauffant le tribromure d'allyle avec l'ammoniaque alcoolique à 250 degrés. Ce même savant, en collaboration avec Ador (3), a préparé la collidine ou aldéhydine par la distillation de l'aldéhyde-ammoniaque. Peu de temps après, Kræmer (4) remarqua la formation de cette même base en chauffant le chlorure d'éthylidène avec de l'ammoniaque à 160 degrés. Wurtz (5) a obtenu la collidine en chauffant l'aldolammoniaque. Toutefois, la vraie source des bases pyridiques est l'huile animale de Dippel, obtenue comme produit secondaire dans la fabrication du charbon d'os. Cette huile a été étudiée par Runge, Anderson, et nouvellement, d'une manière très-complète, par Weidel, Ciamician et Herzig (6). Nous savons, d'après les beaux travaux de ces derniers, que la picoline est un mélange de deux méthylpyridines isomères, différentes de la picoline de Bæyer, et que la lutidine est formée de deux diméthylpyridines isomériques. Nouvellement (7), Weidel a annoncé qu'il est parvenu à trouver dans le goudron d'os la troisième picoline. Par oxydation de la lutidine, Weidel et Herzig ont obtenu, outre les deux acides dicarbonés de la pyridine déjà mentionnés, l'acide isocinchoméronique et lutidique, encore deux acides monocarbonés; l'acide nicotique et isonicotique qui se forment aussi en chauffant les deux premiers, mais qui auraient pu aussi se former de l'éthylpyridine. D'après des essais préliminaires de séparation des lutidines isomériques au moyen du chlorure de platine, ils pensent que la lutidine ne contient que deux diméthylpyridines et est oxydée

(1) *Berliner Berichte*, 1877, p. 695.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 281.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 294.
(4) *Berliner Berichte*, 1870, p. 262.
(5) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXVIII, p. 940 et 1158.
(6) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1989; 1880, p. 65. — *Wiener Monatshefte*, 1880, p. 1 et 279.
(7) *Wiener Monatshefte*, 1880, p. 46.

en partie par le permanganate en acide formique et en acide monocarboné de la pyridine. Ils ont, du reste, constaté la présence d'acide formique qui se forme abondamment par l'oxydation de la lutidine. Il semble donc que l'on trouve dans les bases du goudron d'os tout aussi peu de longues chaînes latérales que dans les hydrocarbures du goudron de houille, qui ne contiennent en effet que des groupes méthyliques.

D'après Richard (1), la collidine de l'huile de Dippel est différente de l'aldéhydine préparée synthétiquement d'après les méthodes de Wurtz et Bæyer.

Wischnegradsky (2) a oxydé l'aldéhydine au moyen d'une solution très-concentrée d'acide chromique; il a obtenu ainsi un acide bicarboné de la picoline, ce qui permet d'envisager l'aldéhydine comme une triméthylpyridine; il fait en même temps remarquer que la condensation de l'aldéhydeammoniaque en aldéhydine (qui, toutefois, n'a pas lieu d'une manière très-nette) est en quelque sorte analogue à celle de l'acétone en mésitylène.

D'après les recherches de Weidel et Ciamician (3), les bases pyridiques de l'huile de Dippel proviennent très-probablement de l'action de l'acroléine des graisses sur l'ammoniaque et les ammoniaques substitués, mode d'action analogue aux synthèses de Bæyer. La gélatine dégraissée ne donne pas de bases pyridiques par la distillation, mais seulement du pyrrol et des composés analogues tels que : homopyrrol, diméthylpyrrol, pyrocolle (anhydride de l'acide carbopyrrolique); enfin, à côté de beaucoup d'ammoniaque, de la méthylamine, butylamine, et peut-être aussi de faibles quantités de quinoline.

Il n'est pas probable que les alcaloïdes se forment dans les plantes d'une manière analogue qui exige l'intervention d'une température élevée. En tant que les alcaloïdes sont des dérivés quinoliques, il me semble que leur formation dans les végétaux est le plus facilement explicable par l'anhydrisation d'acétones aromatiques orthoamidés. Cette hypothèse est rendue assez probable par l'existence de la cinchotine étudiée par Skraup (4), qui contient 2 atomes d'hydrogène de plus que la cinchonine et qui accompagne cette dernière base en quantité notable. On ne peut l'obtenir par réduction de la cinchonine, ce qui s'explique en admettant que la substance-mère non saturée a subi partiellement, avant l'anhydrisation, une réduction qui a conduit à la cinchotine, qu'on doit envisager d'après cela comme l'anhydride intramoléculaire d'une acétone amidée plus fortement réduite.

La facilité avec laquelle l'ammoniaque réagit sur l'acide pyroracémique pour donner l'acide dicarboné de la picoline, est aussi digne de remarque; elle rappelle la condensation de l'acide pyroracémique en acide uvitique, ainsi que la synthèse de l'aldéhydine au moyen de l'aldéhydeammoniaque.

D'après une communication particulière, M. le docteur Bœttinger a obtenu, par la distillation du sel chlorhydrique de l'acide aniluvitonique (5) (obtenu par l'action de l'acide pyroracénique sur l'aniline) avec la chaux sodée, plus de 70 pour 100 de quinoline. D'après ceci, il paraît que l'acide pyroracémique produit facilement des dérivés quinoliques et pyridiques.

Outre les homologues de la pyridine, nous connaissons des bases pyridiques qui, comme les hydrocarbures supérieurs du goudron de houille, tels que la naphtaline, l'anthracène, le phénanthrène, le chrysène, contiennent des noyaux condensés. A cette catégorie appartient d'abord la quinoline, puis l'acridine et l'anthraquinoline, dont il a déjà été fait mention dans cet écrit. Nous savons que l'action d'une forte chaleur dans la distillation des goudrons favorise la formation de ces produits très-condensés, et on trouve en effet dans le goudron de houille de la quinoline et ses homologues, et de l'acridine.

D'après une communication particulière que je dois à l'obligeance de M. le doc-

---

(1) *Berliner Berichte*, 1880, p. 197.
(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1506.
(3) *Berliner Berichte*, 1880, p. 65.
(4) *Berliner Berichte*, 1878, p. 311 et 1516.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVIII, p. 336.

teur Greiss, on trouve dans le goudron des bases bouillant à une température très-élevée; il n'est pas improbable qu'on y trouve plus tard de l'anthraquinoline.

Passons maintenant à l'étude de la pyridine, en particulier.

Elle a été découverte par Anderson, en 1851 (1), dans l'huile animale de Dippel. Les synthèses déjà mentionnées de la picoline, aldéhydine et quinoline, sont autant de synthèses indirectes de la pyridine, car, en oxydant ces bases, on peut facilement en obtenir des acides qui donnent de la pyridine par distillation avec la chaux. Deux formations directes de la pyridine ont été observées par Perkin (2) et Chapman, et Smith (3). Ces derniers observèrent la formation de très-petites quantités de pyridine, par l'action de l'anhydride phosphorique sur le nitrate d'amyle. Perkin prouva qu'en réduisant avec l'étain et l'acide chlorhydrique l'amidoazonaphtaline, il se forme, à côté des produits principaux, naphtylamine et naphtylènediamine, toujours de faibles quantités de pyridine, qu'il reconnut à l'odeur et qu'il identifia au moyen des deux sels platiniques :

$$[C^5H^5N.HCl]_2PtCl^4 \quad \text{et} \quad (C^5H^5N)_2PtCl^4$$

Il essaya en vain de transformer son polymère, la naphtylènediamine $C^{10}H^{10}N^2$, en pyridine. Peut-être réussirait-on mieux avec la naphtylhydrazine :

$$C^{10}H^{10}H^2 \text{ ou } C^{10}H^7 - \underset{\displaystyle NH^2}{\overset{\displaystyle NH}{|}}$$

qui est également un polymère de la pyridine. En tout cas, la transformation de ce dérivé naphtalique en pyridine est une transposition moléculaire des plus remarquables. Mentionnons finalement une observation de Ramsay (4) qui obtint de la pyridine en faisant passer de l'acide prussique et de l'acétylène à travers un tube chauffé au rouge.

J'ai essayé de préparer la pyridine synthétiquement au moyen de l'éthylallylamine

$$C^3H^5 - NH - C^2H^5$$

analoguement à la synthèse de la quinoline au moyen de l'allylamine et du pyrrol avec la diéthylamine (5).

En faisant passer les vapeurs d'éthylallylamine (6) (fraction : 81-88 degrés) sur de l'oxyde de plomb chauffé à 4 ou 500 degrés, il a lieu une réduction abondante d'oxyde de plomb en plomb métallique, et on obtient, à côté de beaucoup de carbonate d'ammoniaque, une certaine quantité de pyrrol. On élimine ce dernier par ébullition avec l'acide chlorhydrique et on détruit l'éthylallylamine inaltérée par le permanganate de potasse en solution alcaline. Par extraction à l'éther du liquide alcalin, on obtient de petites quantités d'une base à odeur pyridique, dont la stabilité, en présence d'une solution chaude de permanganate, est caractéristique pour la pyridine. La synthèse de la pyridine ne s'effectue pas au moyen de cette réaction d'une manière nette, comme la formation de la quinoline au moyen de l'allylaniline; c'est pourquoi je n'ai pas poursuivi mes recherches à ce sujet. Mentionnons encore qu'en chauffant l'éthylallylaniline avec de l'acide sulfurique concentré à 200 degrés, le produit se carbonise sans donner trace de pyridine.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXX, p. 55.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 359.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supp. 6, p. 329.

(4) *Berliner Berichte*, 1877, p. 736.

(5) *Berliner Berichte*, 1877, p. 1868.

(6) Rinne, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVIII, p. 261.

III. — Pipéridine.

En chauffant l'alcaloïde des poivres, la pipérine, avec la chaux sodée, Wertheim et Rochleder ont obtenu, en 1850, une base huileuse, volatile, envisagée par Wertheim (1) comme identique avec la picoline d'Anderson obtenue par ce chimiste au moyen de l'huile animale de Dippel.

Peu de temps après, Anderson (2) prouva que la base volatile obtenu avec la pipérine correspondait à la formule $C^5H^{11}N$ et était par conséquente différente de la picoline. Cahours (3) arriva au même résultat, nomma la base pipéridine et la caractérisa comme base imide par ses réactions avec l'iodure d'éthyle et le chlorure de benzoyle.

Une seconde démonstration de la nature imide de la pipéridine a éte donnée par Wertheim (4), qui a trouvé qu'elle se transforme, sous l'influence de l'acide nitreux, en nitrosopipéridine $C^5H^{10}N^2O$, qui, comme les nitrosamines en général, régénère la base primitive avec formation d'ammoniaque, par réduction avec le zinc et l'acide chlorhydrique. De Babo et Keller (5), en traitant la pipérine par la potasse alcoolique, réussirent à la scinder en acide pipérique et en pipéridine. Tandis que la constitution de l'acide pipérique fut éclaircie par les beaux travaux de Strecker, Foster, Fittig, Mielck et Remsen, la pipéridine resta longtemps inobservée.

Cahours a essayé de faire la synthèse de la pipéridine $(C^5H^{10})''NH$ en faisant agir l'ammoniaque alcoolique sur le bromure d'amylène, mais n'a obtenu, dans ces conditions, que de l'amylène bromé C^5H^9Br. Rinne, en traitant l'allylamine avec l'iodure d'éthyle, obtint seulement un isomère de la pipéridine, l'éthylallylamine. Le fait que, dans ces derniers temps, on a obtenu des dérivés pyridiques au moyen de différents alcaloïdes, rendait probable les rapports de la pipéridine avec la pyridine.

D'après les formules empiriques, la pyridine C^5H^5N diffère de la pipéridine $C^5H^{11}N$ par une teneur de 6 atomes d'H en moins. En outre, la pyridine est une base tertiaire, tandis que la pipéridine appartient à la catégorie des bases secondaires. Il ne semblait donc pas impossible de passer de la pipéridine à la pyridine par élimination d'oxygène, de même que la quinoline est susceptible de donner par réduction une base secondaire.

Pendant que j'étais occupé à transformer par oxydation la pipéridine en pyridine, parut un Mémoire de A.-W. Hofmann (6), qui obtint, par l'action du brome en excès sur une solution concentrée de chlorhydrate de pipéridine à 200-220 degrés, un corps $C^5H^3Br^2NO$, dont la formule de constitution :

$$C^5NH^2\begin{cases}OH\\-Br\\Br\end{cases}$$

correspond à une bibromoxypyridine; il ne parvint pas toutefois à obtenir ce produit en partant de la pyridine dans ces mêmes conditions.

J'ai essayé d'oxyder la pipéridine par différents réactifs oxydants. La pipéridine est très-soluble en solution acide; l'acide nitrique et une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique agissent seulement à l'état très-concentré; le premier forme de la nitrosopipéridine. Le permanganate de potassium détruit la pipéridine en solution aqueuse, sans donner intermédiairement de la pyridine. L'action de l'oxyde d'argent sur une solution aqueuse de pipéridine est beaucoup plus nette.

Kraut (7) a remarqué qu'une solution d'oxyde d'argent dans le composé acétopipéri-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 59.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXV, p. 82.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIV, p. 342.
(4) *Annalen der chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 75.
(5) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 53.
(6) *Berliner Berichte*, 1879, p. 984.
(7) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 66.

dique, obtenu par lui par l'action de l'acide monochloracétique sur la pipéridine et traitement successif à l'oxyde d'argent, ne donne un beau miroir argent que lorsqu'on le chauffe. Si l'on chauffe 1 molécule de pipéridine en solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent (préparé avec 6 molécules de NO^3Ag), pendant vingt-quatre heures au bain-marie au réfringent ascendant, l'argent se dépose sous forme de miroir et la solution contient, à côté de beaucoup de pipéridine inaltérée, un peu de pyridine et d'assez grandes quantités d'un acide non étudié. Le ferricyanure de potassium agit d'une manière analogue, mais plus lentement; par une ébullition prolongée avec ce corps, il se dégage de l'acide cyanhydrique, le liquide, traité par le chlorure ferrique et l'acide chlorhydrique, produit du bleu de Prusse, et, après avoir détruit la pipéridine inaltérée au moyen du permanganate de potasse, on distingue nettement l'odeur de la pyridine.

La meilleure manière d'oxyder la pipéridine consiste dans l'action de l'acide sulfurique concentré (1). On chauffe 10 grammes de pipéridine avec un excès d'acide sulfurique pendant sept heures, vers 300 degrés, jusqu'à ce qu'une tâte, traitée à la potasse, ne donne plus l'odeur ammoniacale poivrée caractéristique de la pipéridine, mais manifeste seulement l'odeur pyridique. Pendant la réaction, il se dégage régulièrement de l'acide sulfureux; le produit brunit, sans toutefois charbonner. On traite à l'eau, rend le liquide alcalin, extrait à l'éther, et on traite la solution éthérée par l'acide chlorhydrique dilué qui lui enlève les produits basiques. On ajoute au sel chlorhydrique ainsi obtenu de la soude, pour mettre la base en liberté, et on l'additionne d'une solution chaude de permanganate, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus réduction; la solution filtrée, agitée avec l'éther, lui cède la pyridine, que l'on enlève à ce dissolvant au moyen de l'acide chlorhydrique; le liquide est concentré et additionné de chlorure de platine. Il se sépare d'abord une petite quantité d'un sel organique de platine difficilement soluble, et la solution filtrée, abandonnée à l'évaporation dans le vide, sur l'acide sulfurique, finit par donner un sel cristallin, d'un jaune d'or, qu'on lave successivement à l'alcool et à l'éther, et qu'on sèche à 100 degrés.

L'analyse assigne à ce sel, qui est anhydre, la formule :

$$[C^5H^5N.HCl]_2PtCl^4$$

correspondant au sel double de pyridine.

Pour mieux identifier le composé formé, on le transforme dans le sel peu soluble $(C^5H^5N)^2PtCl^4$, qui est, d'après Anderson et Perkin, tout à fait caractéristique pour la pyridine, en le chauffant avec de l'eau pendant huit à dix heures au réfrigérant ascendant.

La solution alcaline primitive, débarrassée des produits basiques par extraction à l'éther, contient une quantité notable d'un acide organique non encore étudié, peut-être un acide sulfoconjugué de la pipéridine ou de la pyridine.

La transformation de la pipéridine en pyridine rappelle la manière de se comporter des dérivés aromatiques hydrogénés, dans lesquels les doubles liaisons du noyau benzéniques sont transformées en simples, et qui, par oxydation appropriée, perdent ces atomes d'hydrogène en régénérant les doubles liaisons. Ainsi, les terpènes, par l'action de l'acide sulfurique concentré, se transforment dans un corps avec 2H en moins, le cymène. Je n'ai pu effectuer des recherches sur la réaction inverse, c'est-à-dire sur la réduction de la pyridine en pipéridine, à cause de manque de matériel.

Il est donc probable que la pipéridine représente une pyridine complètement réduite. D'après les recherches de Brühl, l'indice de réfraction des corps augmente d'une manière constante, avec pour chaque double liaison contenue dans la molécule. Il serait intéressant d'examiner si l'éthylallylaniline a un pouvoir réfringent plus grand que la pipéridine; ces deux bases sont isomères, mais tandis que l'éthylallylanilne contient une double liaison, la pipéridine n'en possède pas. Les formules suivantes font nettement ressortir ces rapports :

(1) Kœnigs, *Berliner Berichte*, 1879, p. 2341.

```
      N                    H
    ⁄   ⟍                  C
  HC     CH             ⁄    ⟍
  ||     |          H²C       CH²
  HC     CH           |        |
    ⟍   ⁄⁄          H²C       CH²
      C                ⟍     ⁄
      H                  CH²
   Pyridine.          Pipéridine.
```

$CH^3 - CH^2 - NH - CH = CH - CH^3$

Éthylallylamine.

Cette structure annulaire explique en quelque sorte l'observation de Hofmann, qui a trouvé que l'acide chlorhydrique au maximum de concentration n'agit sur la pipéridine pas même à 300 degrés et en prolongeant l'action pendant plusieurs jours. Si la pipéridine contenait deux chaînes latérales, par exemple CH^3 et C^4H^7, unies par l'intermédiaire de $(NH)''$, un des restes alcooliques serait probablement éliminé par une action si puissante à l'état de chlorure.

D'après tout ceci, la pipérine $C^{17}H^{19}NO^3$ aurait pour formule :

$$(C^5H^{10}N) - CO - CH = CH - CH = CH - C^6H^3\left\langle{O \atop O}\right\rangle CH^2$$

et serait le premier alcaloïde dont la constitution est connue avec quelque probabilité. Si l'on considère la chaîne latérale $(CH = CH - CH = CH - CO^2H)'$ contenue dans l'acide pipérique, on ne peut manquer de remarquer les liaisons alternativement doubles et simples des groupes (CH) qui rappellent la pyridine, et on peut admettre que cette chaîne latérale se soit formée dans l'organisme végétal au moyen d'une réduction d'un acide pyridinocarbonique analogue à celle observée par Weidel, tandis qu'en même temps un noyau pyridique a été réduit en pipéridine.

La transformation de la pipéridine en pyridine m'a engagé à faire quelques essais préliminaires avec la coniine $C^8H^{15}N$ et avec la nicotine $C^{10}H^{14}N^2$; la première peut être envisagée comme une collidine $C^8H^{11}N$ hydrogénée, la seconde représente une dipyridine $C^{10}H^{10}N^2$ qui a également fixé de l'hydrogène.

En chauffant ces deux bases avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, ce dernier donne un miroir métallique. La coniine réduit à chaud la liqueur de Fehling et l'oxyde mercurique en suspension dans l'eau. La nicotine est attaquée beaucoup plus difficilement que la pipéridine par l'acide sulfurique concentré. En la chauffant pendant dix heures avec de l'acide sulfurique à 310-320 degrés, il se dégage relativement peu d'acide d'acide sulfureux, sans carbonisation de la masse, et on obtient de très-petites quantités d'une base solide, en même temps qu'on remarque une forte odeur de pyridine qui n'appartient pas au produit solide. En soumettant la nicotine à une ébullition prolongée avec une solution concentrée de ferricyanure de potassium en excès, on remarque qu'il y a réaction. En détruisant l'excès de nicotine par le permanganate, on obtient comme précédemment des traces d'une base solide, à côté d'une forte odeur pyridique.

La dipyridine obtenue par Anderson (1), par l'action du sodium sur la pyridine, ne semble donc pas se former par l'oxydation de la nicotine au moyen de l'acide sulfurique concentré ou le ferricyanure, ou, du moins, on n'en obtient que des traces.

Quant à la base à odeur de pyridine, sa composition a été déterminée par un récent travail de Cahours et Etard (2) qui, en oxydant la nicotine en solution alcaline par la quantité théorique de ferricyanure de potassium, ont obtenu une base isomère de la dipyridine de Anderson, l'isodipyridine $C^{10}H^{10}N^2$, que l'on peut séparer par distillation fractionnée de la nicotine inattaquée.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIV, p. 274.

(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XC, p. 275. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIV, p. 449.

Les mêmes auteurs ont obtenu la même base, en distillant un mélange intime de thiotétrapyridine :

$$\begin{matrix} C^{10}H^9N^2 \\ C^{15}H^9N^2 \end{matrix} > S$$

et de cuivre finement divisé. La thiotétrapyridine se prépare, d'après Cahours et Étard (Mémoire cité) par l'action du soufre sur la nicotine à 150-170 degrés. D'après ces recherches, la nicotine est véritablement une dipyridine, qui a fixé 4 atomes d'hydrogène. Il manque toutefois encore la transformation de la pyridine en isodipyridine. On peut pourtant déjà envisager la base obtenue par Cahours et Étard comme une dipyridine dont elle présente, du reste, la composition centésimale, car il est bien connu que la nicotine, par une oxydation énergique, donne abondamment de l'acide pyridino-carboxylique. Si l'on considère les points d'ébullition des bases suivantes :

Isodipyridine......	274-275 degrés.	Pyridine...............	117 degrés.
Nicotine..........	242 —	Pipéridine.............	106 —

On remarque que les bases moins riches en hydrogène, bouillent plus haut que la base alcaloïdique correspondante. Ceci me semble parler en faveur de l'idée qui porte à envisager la coniine bouillant à 168 degrés, comme une aldéhydine hydrogénée, l'aldéhydine bouillant vers 176 degrés. On remarque un abaissement analogue des points d'ébullition dans des hydrocarbures aromatiques, après leur réduction. Il en est ainsi, par exemple, pour l'hexahydrure de benzine et ses homologues, qui ont été étudiés par Berthelot, Bæyer et Wreden, et dont la présence dans le pétrole du Caucase a été constatée récemment par Beilstein et Kourbatoff. Ces hydrocarbures fournissent à l'oxydation des acides gras avec une assez grande facilité; par l'acide nitrique, on obtient en partie des dérivés aromatiques nitrés. Ceci explique en quelque sorte pourquoi les dérivés pyridiques hydrogénés ne donnent pas toujours par oxydation des acides pyridiques, mais aussi assez souvent des acides gras par destruction complète de noyau pyridique.

(*La suite au prochain numéro.*)

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE MATIÈRES COLORANTES

DÉCOUVERTE

Par MM. Horace Koechlin et Otto N. Witt.

MM. Horace Kœchlin et Otto N. Witt viennent de faire breveter une réaction nouvelle donnant naissance à toute une classe de matières colorantes dont quelques-unes paraissent appelées à un grand avenir industriel. Les inventeurs ont bien voulu nous donner communication du texte de leur brevet et de leurs observations sur l'application de ces couleurs, en nous autorisant d'en offrir la primeur au *Moniteur scientifique*.

Ces nouveaux colorants ont des teintes bleues et violettes; ils se distinguent par leur bon marché aussi bien que par leur solidité. On les obtient d'après deux méthodes différentes : la première consiste à faire réagir les dérivés nitrosés des amines aromatiques tertiaires, ou des phénols, ou des chloroquinonimides :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} N.Cl \\ | \\ O \end{matrix} \right. \quad \text{et ses homologues}$$

sur des solutions alcalines de phénols à la température ordinaire. Le colorant se développe au bout d'un certain temps; sa formation est beaucoup accélérée si l'on ajoute au mélange un agent réducteur, tel que la poudre de zinc ou l'oxyde stanneux et un peu d'ammoniaque. Les auteurs recommandent spécialement l'emploi de la nitrosodiméthyle et diéthylaniline et du nitrosophénol, et comme phénols, le phénol ordinaire, la résorcine, l'orcine et les deux naphtols isomères, ainsi que leurs homologues, leurs acides sulfoniques et autres produits de substitution.

Des matières colorantes formées par l'action de dérivés nitrosés sur les phénols avaient déjà été signalées par M. Witt et étudiées en détail par M. Meldola, mais elles sont complètement différentes de celles mentionnées dans le brevet présent. Les premières se forment, de préférence, en solution d'acide acétique cristallisable et au point d'ébullition de ce liquide; les secondes, en solution alcaline et à la température ordinaire. Elles se distinguent aussi nettement par leurs réactions; c'est ainsi que le dérivé de l'α-naphtol préparé en solution acide est rouge, tandis que celui préparé d'après la méthode Kœchlin-Witt est bleu.

La seconde méthode décrite par MM. Kœchlin et Witt pour obtenir leurs nouveaux colorants consiste à oxyder en solution faiblement alcaline ou acidulée avec un acide faible tel que l'acide acétique, ou, mieux encore, en solution complètement neutre, un mélange d'un dérivé paramidé et d'un phénol. Comme phénol, on peut employer, dans ce cas comme dans le précédent, le phénol ordinaire, la résorcine, l'orcine, les deux naphtols ainsi que leurs homologues et leurs produits de substitution sulfurés ou autres. Sous le nom de dérivés paramidés, les auteurs désignent les produits de substitution amidés des amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que des phénols, dans lesquels le groupe amide NH^2 se trouve dans la position para, 1.4, vis-à-vis de l'autre. Ils mentionnent plus spécialement la paraphénylènediamine, la paramidodiphénylamine, la paramidodiméthylaniline et le paramidophénol.

Comme oxydants, on peut employer tous les agents ordinaires, tels que les chromates, les ferricyanures, les permanganates, les hypochlorites, et, dans certains cas, même l'oxygène de l'air.

Les matières colorantes ainsi obtenues ont reçu le nom d'*indophénols*; ce nom désigne plus spécialement le dérivé de l'α-naphtol.

Voici, en principe, un des modes de préparation de ce corps. La nitrosodiméthylaniline est réduite en solution chlorhydrique étendue par la poudre de zinc, puis additionnée d'une solution alcaline d'α-naphtol et de chromate de potasse. Lorsque les deux liquides sont bien mélangés, on ajoute lentement et avec précaution de l'acide acétique ordinaire. La matière colorante se forme instantanément, et la précipitation est complète dès que la solution primitivement alcaline est devenue acide. Le précipité est ensuite filtré, lavé pour éliminer les eaux-mères et livré au commerce sous forme de pâte ou de poudre sèche. Le dérivé de l'α-naphtol est d'une couleur bleu pur, celui du phénol a une teinte plus verdâtre; ceux de la résorcine et du β-naphtol sont violets.

Le nom d'indophénols leur a été donné pour rappeler à la fois leur origine et leurs analogies avec l'indigo.

La pâte d'indophénol desséchée à l'air se présente sous forme de morceaux bleus à cassure conchoïdale ressemblant exactement à l'indigo de Guatemala.

L'indophénol se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue intense que l'addition d'eau fait virer au rouge sale. Il est peu soluble dans l'alcool, plus facilement dans le phénol; chauffé avec précaution, il se sublime en belles aiguilles bleues ressemblant à l'indigotine.

Au point de vue de l'application, de nouvelles analogies se manifestent avec l'indigo.

Pour teindre la laine, on prépare d'abord le produit de réduction en délayant la pâte dans l'eau alcaline et chauffant à 80 degrés avec du sucre de raisin. Le liquide devient verdâtre avec des stries et reflets bronzés à la surface; en un mot, il prend toutes les apparences d'une belle cuve d'indigo. On étend alors avec une grande quantité d'eau chaude et l'on trempe la laine dans ce bain. Lorsqu'on est arrivé à la nuance voulue, ce dont on se convainc en prélevant de temps en temps un échantillon, on sort la laine, on exprime l'excès du bain entre des rouleaux presseurs, on lave à grande eau et on développe la couleur par une exposition prolongée à l'air ou mieux par un bain oxydant. En sortant du bain, la laine est d'une couleur vert grisâtre qui, par oxydation, passe au bleu indigo.

Comme oxydant, on peut se servir de tous les agents usuels, par exemple des chromates; mais les inventeurs recommandent particulièrement un mode d'opérer nouveau et qui nous paraît très-ingénieux. Il consiste à passer la laine dans une solution ammo-

niacale d'un sel cuivrique (sulfate, nitrate ou chlorure), dans laquelle on insuffle de l'air au moyen d'un barbotteur Kœrting.

Le sel cuivrique oxyde le leukindophénol en passant à l'état de sel cuivreux, et celui-ci est transformé de nouveau en sel cuivrique par l'oxygène de l'air. Le bain oxydant peut donc de cette manière servir indéfiniment.

La théorie de cette teinture est excessivement simple et tout à fait analogue à celle de la teinture en indigo cuvé. Le leukindophénol possède une grande affinité pour la fibre animale, ce qui fait que le lavage à l'eau ne fait qu'enlever l'excès du bain de teinture et l'alcali en laissant le leukindophénol combiné intimement à la fibre. Comme, dans un milieu absolument neutre, le leukophénol ne s'oxyde que très-lentement, on est obligé de développer la couleur dans un bain oxydant.

La laine teinte de cette manière résiste parfaitement au foulon, moins bien aux acides minéraux forts.

Le coton se teint d'une manière tout à fait analogue; seulement il faut employer des cuves plus concentrées, le leukindophénol ayant moins d'affinité pour la fibre végétale.

Pour l'impression, on épaissit le bleu à l'amidon blanc, on ajoute une faible quantité de soude et un réducteur tel que la glucose, la poudre de zinc ou l'hydrosulfite; on imprime sur tissu préparé en sulfoléate d'ammoniaque, et on vaporise pendant une heure et demie à deux heures. Cette méthode, qui permet d'associer le bleu au rouge d'alizarine, au noir d'aniline, et, en général, à toutes les couleurs-vapeur, donne des résultats très-réguliers, mais elle est encore susceptible de perfectionnements.

MM. Kœchlin et Witt ont aussi breveté plusieurs procédés pour former le bleu directement sur le tissu, qui, tout en étant très-économiques, donnent de très-beaux résultats, en permettant d'arriver à des bleus presque noirs et très-cuivrés.

Voici quelques modes opératoires qui ont déjà reçu la sanction pratique :

1° On plaque le tissu avec une solution de naphtol dans la soude caustique, puis on imprime un mélange épaissi de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec un réducteur agissant seulement en présence d'un alcali, par exemple l'oxyde stanneux ou la glucose ou la lactose. La couleur se développe au vaporisage.

2° On plaque l'étoffe avec la matière réductrice, par exemple la glucose, on imprime un mélange épaissi de nitrosodiméthylaniline et de naphtolate de sodium. La couleur se développe également au vaporisage.

3° On plaque avec une solution épaissie de diamidodiméthylaniline et de naphtolate de sodium, on vaporise et on passe, pour développer la couleur, par un bain de bichromate de potasse ou d'un hypochlorite concentré.

Nous croyons que ces nouvelles matières colorantes de MM. Kœchlin et Witt sont appelées à un grand avenir industriel et qu'elles remplaceront l'indigo avec économie dans un grand nombre de ses applications. Si les couleurs ainsi obtenues n'ont pas toute la solidité de celles de l'indigo et de l'acide propiolique vis-à-vis des acides, elles résistent mieux au savon et au chlore, et elles ont l'avantage d'être beaucoup meilleur marché. C'est justement dans les conditions où l'acide propiolique ne peut s'employer jusqu'à présent, à cause de son prix élevé, c'est-à-dire pour les unis et les grands fonds, qu'elles rendront des services. L'acide propiolique ne supporte pas le vaporisage; l'indophénol, au contraire, s'y développe et peut par conséquent être associé à l'alizarine, la céruléine, aux extraits de bois, en un mot, à toutes les couleurs vapeur dont l'emploi est devenu si général depuis une douzaine d'années.

On sait que les étoffes imprimées à l'acide propiolique et au xanthate possèdent une odeur très-désagréable, que des lavages et savonnages répétés ne réussissent pas à enlever complètement; les impressions à l'indophénol ne possèdent en aucune façon cette fâcheuse propriété.

En outre, la réaction qui a donné naissance aux indophénols pourra sans doute être encore généralisée, et il est à espérer qu'elle donnera lieu dans l'avenir à la découverte de nouvelles matières colorantes aussi intéressantes que celles dont nous venons de faire brièvement l'histoire.

E. Noelting.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS EN ALLEMAGNE

Sur les combinaisons de l'anthracène avec différents dérivés oxygénés de l'azote;

Par MM. Liebermann et Lindenmann (1).

On n'est pas arrivé jusqu'ici à obtenir un dérivé nitré de l'anthracène; l'amide de cette série est également inconnu. D'après les auteurs ci-dessus, on obtient une combinaison de l'anthracène avec l'acide azoteux en dissolvant partiellement l'anthracène dans de l'acide acétique glacial bouillant, et en faisant passer dans la solution refroidie à 30 degrés un rapide courant d'acide azoteux.

La masse cristalline qui se dépose est formée d'aiguilles fusibles à 125 degrés ayant la composition $C^{14}H^{10} + AzO^3H$:

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH(AzO^2) \\ CHOH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

En faisant arriver lentement les vapeurs nitreuses dans de l'anthracène, suspendue dans quatre fois son poids d'acide acétique glacial et maintenue à une température de 10 à 15 degrés, il se forme un composé différent $C^{14}H^{10} + 2AzO^2$; on le sépare de l'anthracène en profitant de sa faible solubilité dans la benzine bouillante. Ce corps fond à 194 degrés; on lui attribue la formule de constitution :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHAzO^2 \\ CHAzO^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

Ces deux nouveaux produits d'addition, chauffés avec les alcalis, donnent naissance à un corps jaune citron, insoluble dans les alcalis, fusible à 146 degrés; le nitrosoanthrone $C^{14}H^9AzO^2$, ayant probablement la formule de constitution :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CHAzO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

A côté de ce produit de décomposition, il se forme encore un corps soluble dans les alcalis, le nitrosohydroanthrone, en chauffant avec les alcalis la combinaison de l'anthracène avec l'acide azotique :

$$C^{14}H^{11}AzO^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHAzO \\ CHOH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

Ce corps se forme d'une façon quantitative en réduisant le nitrosoanthrone avec de l'étain et de l'acide acétique glacial. Par une réduction plus énergique, comme de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'anthracène, de l'hydrure d'anthracène, à côté d'ammoniaque.

Le perchlorure de phosphore transforme le nitrosoanthrone en tétrachlorure de dichloranthracène $C^{14}H^8Cl^2Cl^4$.

Le bihydrure d'anthracène et le bihydrure d'éthylanthracène donnent des produits d'addition tout à fait analogues à ceux de l'anthracène avec les dérivés oxygénés de l'azote.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* t. XIV, p. 467.

Préparation du dinitroanthranol;

Par M. v. PERGER (1).

On appelle anthranol le produit de réduction de l'anthraquinone (2). Le dihydroanthranol s'obtient en chauffant, durant cinq heures, 50 grammes d'anthraquinone, 100 grammes de poudre de zinc, 300 centimètres cubes d'ammoniaque et 200 centimètres cubes d'eau. Il a pour formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CHOH \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

Ce corps cristallise en aiguilles, fusibles à 76 degrés, et se décompose par l'ébullition avec de l'eau ou de l'alcool en anthracène et en eau.

Sur la synthèse d'homologues de l'anthracène;

Par MM. LIEBERMANN et TOBIAS (3).

Cette synthèse fut effectuée en se basant sur la décomposition de l'hydroanthranol en eau et en anthracène.

A la place du premier de ces corps, ces chimistes emploient ses éthers. Ils font bouillir 30 grammes d'anthraquinone, humecté d'alcool, au réfrigérant ascendant, avec 100 grammes de poudre de zinc, 500 grammes de soude caustique à 10 pour 100; ensuite ils ajoutent par petites portions, de façon que l'opération dure une journée, 24 grammes de bromure d'amyle. La solution renferme de l'anthraquinone, le résidu est épuisé par de l'alcool qui, par refroidissement, laisse cristalliser de l'anthracène; en ajoutant de l'eau aux eaux-mères, il se sépare de l'amylhydroanthranol. En faisant bouillir, au contraire, la solution alcoolique avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare de l'amylanthracène qui se forme d'après l'équation :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(C^5H^{11})OH \\ CH^2 \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 = H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(C^5H^{11}) \\ \| \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

L'amylanthracène est déliquescent dans la benzine et le pétrole, très-soluble dans l'alcool chaud, assez difficilement à froid. Elle cristallise en grandes aiguilles, fluorescentes, fusibles à 59 degrés. L'acide sulfurique la dissout à froid avec une coloration verte; à chaud, en rouge. Traitée par du brome, en solution de sulfure de carbone, elle donne un dérivé monobromé, fusible à 76 degrés; en solution chloroformique, elle est transformée par le chlore en dérivé monochloré, fusible à 70-71 degrés.

On prépare de même le butylanthracène et l'éthylanthracène.

Essais synthétiques dans la série quinolique.

Par M. SKRAUP (4).

M. Græbe suppose que le bleu d'alizarine se forme de la nitroalizarine, d'après l'équation :

$$C^{14}H^7(AzO^2)O^4 + C^3H^8O^3 = C^{17}H^9AzO^4 + 3H^2O + O^2$$

M. Skraup a utilisé cette réaction pour la préparation de la quinoline en remplaçant la nitroalizarine par de la nitrobenzine. On mélange 24 grammes de nitrobenzine, 38 grammes d'aniline, 120 grammes de glycérine et 100 grammes d'acide sulfurique, et

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XXIII, p. 137.
(2) *Moniteur scientifique*, 1881, p. 175.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 795.
(4) *Monatshefte der Chemie*, Band II, p. 139.

on chauffe le tout dans un grand ballon au réfrigérant ascendant à 160 degrés. Le produit de la réaction est additionné de plusieurs fois son volume d'eau; la nitrobenzine, non transformée, est chassée avec la vapeur d'eau et la quinoline, est extraite de la masse neutralisée par de la soude au moyen d'éther. On obtient un rendement de 60 pour 100. Pour purifier la quinoline des matières résineuses qui l'accompagnent, on la fait bouillir avec une solution de bichromate de potasse. La base est ensuite transformée en sulfate acide, qui est lavé avec de l'alcool.

En employant l'ortho ou la paratoluidine et du nitrotoluène, l'auteur a obtenu d'une façon identique de l'ortho ou du paratoluquinone; avec la naphtylamine et la nitronaphtaline, de la naphtoquinoline.

Fluor trouvé à l'état libre dans le spath fluor de Wolsendorf.

Par M. Osc. Loew (1).

Plusieurs chimistes se sont déjà occupés du gaz à odeur pénétrante qui se trouve renfermé dans la fluorine de Wolsendorf; mais les opinions ne concordent pas sur sa nature. Ainsi, Schafhaudl le considérait comme de l'hypochlorite de calcium, Schrœtter comme de l'ozone, Schœnbein comme de l'antozone; M. Loew pense que c'est du fluor. Le minéral, pulvérisé, fut lavé avec de l'eau rendue ammoniacale; les solutions évaporées avec addition d'un peu de carbonate de soude, et le résidu traité par de l'acide sulfurique concentré et chauffé à 40-50 degrés, en recouvrant le vase d'une glace qui fut fortement corrodée.

Le fluor a été probablement formé par dissociation d'un fluorure mélangé au spath; et comme la fluorine de Wolsendorf renferme du fluorure de cerium, c'est sans doute ce corps qui se décompose en fluorure et en fluor; de même que le tétrachlorure de manganèse se dissocie déjà à la température ordinaire.

Action du chloroforme sur le dérivé potassique du pyrrol.

Par MM. Ciamician et Dennstedt (2).

Par l'action du chloroforme sur le dérivé potassique du pyrrol, on obtient une base possédant la formule de la pyridine chlorée C^5H^4ClAz et qui s'est formée d'après l'équation :

$$C^4H^4AzK + CHCl^3 = C^4H^4AzCHCl^2 + KCl$$
$$C^4H^4AzNHCl^2 = HCl + C^5H^4ClAz$$

Le pyrrol fut tiré du goudron de houille. La fraction bouillant à 110-135 degrés fut traitée par du potassium et le produit de la réaction séparé des carbures non attaqués et lavé avec de l'éther anhydre.

Le chloroforme réagit énergiquement sur ce composé. Dans un ballon, muni d'un réfrigérant, on introduit 50 grammes de pyrrol potassique, 500-600 grammes d'éther anhydre et 60 grammes de chloroforme. Lorsque la réaction principale est passée, on chauffe encore une heure à l'ébullition. La majeure partie du pyrrol est transformée en rouge de pyrrol. On ajoute de la potasse et on distille la base avec de la vapeur d'eau.

La nouvelle base chlorée est d'une densité supérieure à celle de l'eau, elle est très-réfringente et possède une odeur pénétrante; elle bout à 148 degrés et est assez soluble dans l'eau; elle n'est pas décomposée, même à l'ébullition, par les acides minéraux.

Le chlorhydrate $C^5H^4Cl.Az,HCl$ s'obtient par évaporation dans le vide de sa solution chlorhydrique; il forme des cristaux blancs, incolores, très-hygroscopiques; le chloroplatinate $(C^5H^4ClAzHCl)^2PtCl^4 + H^2O$, obtenu par précipitation d'une solution concen-

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1144.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1154.

trée, forme de fines aiguilles faiblement colorées; ces cristaux sont anhydres. D'une solution plus étendue, on obtient de longues aiguilles oranges.

Par l'action de l'amalgame de sodium en solution acide ou alcaline, il se forme un produit d'addition hydrogéné, sans que le chlore fût remplacé; le chloroplatinate de cette nouvelle base cristallise en lamelles jaunes $(C^5H^{10}ClAzHCl)^2PtCl^4$.

Le chloroforme réagit d'une facon analogue sur le méthylpyrrol.

Sur la désoxyalizarine.

Par M. Roemer (1).

Ce corps avait déjà été trouvé par ce chimiste parmi les produits de réduction de la nitroalizarine au moyen de poudre de zinc et en solution alcaline; il se forme facilement d'après la méthode suivante : On prend :

50 grammes de pâte d'alizarine à 11 pour 100.
800 — d'une solution ammoniacale à 2 $^1/_2$ pour 100.
50 — de poudre de zinc.

On fait bouillir dix minutes, on filtre et on ajoute 500 grammes d'acide chlorhydrique dilué de 1500 grammes d'eau. Il se forme un abondant précipité blanc, qui est redissous dans de l'alcool dilué et froid. Par addition d'eau, il se précipite des cristaux fusibles à 208 degrés. Ce corps, difficilement soluble dans l'eau, cristallise de ce dissolvant en aiguilles jaunes; il est facilement soluble dans l'alcool dilué, il se transforme partiellement dans ses solutions en alizarine. Par acétylation, on obtient la triacétyloxyalizarine, longues aiguilles soyeuses, fusibles à 188 degrés.

Sur les carbures existant entre la naphtaline et l'acénaphtène.

Par M. Reingruber (2).

La fraction du goudron de houille bouillant entre 220-270 degrés fut refroidie à — 12 degrés. Le liquide qu'on obtint par compression de la partie solide qui a cristallisé bout entre 238-245 degrés. Par fractionnement de cette huile, on obtient la méthylnaphtaline, possédant une faible fluorescence bleue, se solidifiant à — 18 degrés, assez volatile avec la vapeur d'eau. Ce corps est différent de la méthylnaphtaline de M. Fittig, obtenue en traitant l'α-bromnaphtaline avec de l'iodure de méthyle et du sodium; ce dernier fond à 10 degrés plus bas que le premier.

M. Reingruber, en traitant la méthylnaphtaline par 3 parties d'acide sulfurique fumant, a obtenu un dérivé sulfoconjugué, dont le sel de baryum ne cristallise pas. La partie solide du goudron de houille est formée d'un mélange de naphtaline et d'acénaphtène; on n'a pu y trouver de diphényle.

Synthèse de l'acide atrolactique au moyen de l'acétophénone.

Par M. Spiegel (3).

M. Spiegel, ainsi que nous l'avons vu dans une communication précédente, a effectué la synthèse de l'acide tropique au moyen de l'acétophénone. En chauffant à 130 degrés la cyanhydrine de l'acétophénone avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme de l'acide chlorhydratropique qui, traité par du carbonate de soude, donne de l'acide tropique.

Or, la cyanhydrine de l'acétophénone n'est que le nitrile de l'acide atrolactique.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1259.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 1352.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCVI, p. 317.

Le mélange d'acétophénone et de sa cyanhydrine est dissous dans de l'acide chlorhydrique saturé à 0 degré, on chasse l'excès d'acide et on fait bouillir avec de la soude.

L'acide atrolactique se dissout, tandis que l'acétophénone distille. Cet acide possède toutes les propriétés du corps préparé par MM. Fittig et Wurster (1).

Ce travail confirme la formule de constitution de l'acide atrolactique, telle qu'elle est généralement adoptée aujourd'hui :

$$C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ COH \\ COOH \end{array} \right.$$

Sur l'acide azophtalique.

Par MM. Claus et May (2).

On dissout l'acide nitrophtalique dans de la soude diluée et l'on ajoute lentement de l'amalgame de sodium, on évapore et l'azophtalate de soude se sépare par refroidissement.

L'acide azophtalique est précipité de sa solution alcaline sous forme d'un précipité jaune, il est presque aussi soluble dans l'eau que dans l'alcool et le chloroforme. Il fond vers 230 degrés et se décompose à 250 degrés. Les sels sont bien cristallisés.

Sur l'action du chlorure de benzyle sur la diphénylamine.

Par M. Meldola (3).

A l'Exposition de Paris, en 1873, la maison Brook, Simpson et Spiller avait exposé, sous le nom de *viridine*, une matière colorante verte que cet auteur croit identique avec le produit industriel vendu sous le nom de *vert alcalin*.

Pour préparer la viridine, on mélange la diphénylamine avec un excès de chlorure de benzyle, on fait bouillir au réfrigérant ascendant et l'excès de chlorure de benzyle est séparé par distillation. Le résidu, formant une huile épaisse, est chauffé plusieurs heures au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide arsénique. Il se forme une masse verte qui est lavée avec de l'eau, pulvérisée, séchée et épuisée par la benzine; ensuite traitée par de l'alcool et de la soude.

La base est dissoute dans de la benzine et la solution versée dans de l'eau.

Le chlorhydrate, traité par de l'acide sulfurique, donne un dérivé sulfoconjugué insoluble dans l'eau, mais soluble dans la soude.

Des matières colorantes analogues furent obtenues par l'action du chlorure de benzyle sur la méthyldiphénylamine et la β-naphtylphénylamine.

Sur l'acide éthylazaurolique (*nitrozoazoéthane*).

Par MM. V. Meyer et Constam (4).

M. Meyer, en traitant l'acide éthylnitrolique par de l'amalgame de sodium, avait trouvé que ce corps était décomposé en acide azoteux, en ammoniaque et en acide acétique; mais il se forme auparavant un acide bien cristallisé dont l'étude, malgré la difficulté de sa préparation, promettait d'être intéressante; en effet, il est le premier représentant d'un dérivé azoïque appartenant à la série grasse.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCV, p. 145.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1330.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1385.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1455.

On ne traite l'acide éthylnitrolique que par portions de 2 grammes, on les dissout dans 10 centimètres cubes d'eau, on refroidit et on ajoute 40 grammes d'amalgame de sodium à 5 pour 100; la température ne doit pas dépasser 0 degré. La solution aqueuse, séparée du mercure, est décomposée par de l'acide sulfurique dilué en tenant la température toujours basse. Il se précipite de fines aiguilles jaunes qui sont lavées à l'eau. Cet acide, cristallisé de l'alcool, forme des prismes oranges; il est très-soluble dans l'alcool, peu dans l'éther et dans l'eau. Il fond à 142 degrés, avec décomposition. La constitution de ce corps paraît être :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CH & -Az^2- & CH \\ | & & | \\ AzO & & AzO \end{array}$$

Il est très-facilement décomposé à chaud par les acides.

Sur une nouvelle série de bases aromatiques.

Par MM. V. Meyer et Treadwell (1).

Ces bases sont obtenues par réduction des dérivés nitrosés des acétones et ont été appelées *acétines*. MM. V. Meyer et Zublin avaient, en traitant l'éther acétylacétique et ses homologues par de l'acide azoteux, préparé une série de dérivés nitrosés des acétones. La diéthylacétine fut obtenue par réduction au moyen d'étain et d'acide chlorhydrique de la nitrosoéthylacétone. Elle forme une huile incolore, d'odeur légèrement narcotique, assez peu soluble dans l'eau froide, bouillant à 215-217 degrés. Le chlorhydrate forme avec le chlorure de platine un chloroplatinate cristallisant en gros prismes brillants. Cette base forme avec l'eau un hydrate cristallisant en prismes blancs, fusibles à 42°.5.

Par l'action du brome en solution acétique, on obtient un produit d'addition de la formule $C^{10}H^{16}Az^2Br^2$, précipité jaune, très-instable.

La diméthylacétine a été obtenue par M. Gutknecht au moyen de la nitrosométhylacétone. La dipropylacétine forme une base à odeur très-narcotique.

Sur une nouvelle méthode pour préparer le triphénylméthane et ses dérivés.

Par M. Schwarz (2).

On mélange 1 molécule de chloroforme, 3 molécules de benzine, et on ajoute du chlorure d'aluminium anhydre par petites portions à la fois. Le mélange s'échauffe, il y a un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsque celui-ci cesse, on décompose par l'eau et on épuise la solution par de l'éther.

Le triphénylméthane est purifié au moyen du produit d'addition qu'il forme avec la benzine. Il est identique avec celui connu jusqu'ici. En effet, il donna, traité d'après la méthode de M. Fischer, de la pararosaniline.

En faisant agir le trichlorure de benzyle sur le chloroforme en présence du chlorure d'aluminium, il se forme encore du triphénylméthane, à côté de tétraphénylméthylène $C^{26}H^{20}$.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

En soumettant à la distillation le produit brut de la réaction, il passe vers 340 degrés un

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, 1461.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1516.

corps chloré, se solidifiant lentement, et qui ne donne plus de combinaison avec la benzine; il a été probablement formé d'après la réaction :

$$CHCl^3 + 2C^6H^6 = 2HCl + CHCl(C^6H^5)^2$$

En traitant le toluène d'une façon identique, on obtient du tétratolyléthylène :

$$\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix}$$

usible à 215 degrés et cristallisant en lamelles jaunes, facilement sublimables.

Le xylène donne également des lamelles jaunes, fusibles à 244 degrés :

$$\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^7H^7 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix}$$

c'est le ditolyldixylyléthylène.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleue.

Par M. Conrad.

(Brevet allemand n° 14014.)

On dissout 10 kilogrammes de nitrosodiméthylaniline dans 50 kilogrammes d'alcool. A la solution bouillante on ajoute lentement 50 kilogrammes d'une solution aqueuse de sulfite d'ammonium (densité : 1.24). La solution renferme alors, à côté de sulfate et de sulfite d'ammonium, encore le sel ammoniacal d'un acide sulfoconjugué qui est transformé en solution acide par l'hydrogène sulfuré en matière colorante bleue. On ajoute à la solution aqueuse 80 kilogrammes d'acide chlorhydrique, on dilue avec de l'eau et on décompose par 6 kilogrammes de sulfure de sodium, en chauffant. On fait arriver dans la solution incolore une autre de 26 kilogrammes de perchlorure de fer dans 200 litres d'eau. La matière colorante ainsi formée est précipitée par du chlorure de zinc.

Préparation d'alizarine artificielle pure.

Par MM. Domeyer et Marzell.

(Brevet anglais, 7 juillet 1880).

Le produit de la fusion, l'acide anthraquinonesulfonique, est traité par l'eau et le sel alcalin décomposé par l'acide sulfureux. On filtre, et la solution renfermant le bisulfite est rendue alcaline par la chaux. On sépare le sulfite de calcium qui s'est précipité et on évapore la solution. En décomposant le sulfite de calcium par des acides, on régénère de nouveau de l'acide sulfureux.

Procédé de fabrication de matières colorantes par l'action du chlore, du brome, de l'iode, sur les dérivés azoïques de la résorcine.

Par MM. Binschedler et Busch.

(Brevet allemand n° 14622.)

Les dérivés azoïques de la résorcine sont obtenus par l'action de l'acide sulfurique, saturé d'acide azoteux sur la résorcine, ou par l'action des nitrosophénols sur la résorcine. D'après ce dernier procédé, on dissout 10 kilogrammes de résorcine dans 90 litres d'alcool, on ajoute la quantité de soude nécessaire pour former le dérivé monosodé et on décompose par 10 kilogrammes de nitrite d'amyle. Le composé nitrosé qui se dépose est mélangé avec la moitié de son poids de résorcine; le mélange dissous dans 10 parties

d'acide sulfurique concentré et le tout chauffé à 100 degrés. Le produit de la réaction est précipité par de l'eau. La nitrosorésorcine peut être remplacée par du nitrosophénol. On prépare les dérivés halogénés par l'action du brome, chlore, etc., en solution alcaline. Le dérivé bromé forme une matière colorante bleue ou violette, douée d'une fluorescence magnifique.

Procédé de transformation des naphtols en monamines correspondantes.

BADISCHE ANILIN ET SODAFABRICK (Brevet allemand n° 14612).

Pour préparer la β-naphtylamine au moyen du β-naphtol, on fait usage de trois autoclaves communiquant l'un avec l'autre. Le premier renferme une ammoniaque très-concentrée; en chauffant au bain-marie, il se dégage de l'ammoniaque gazeuse, qui est desséchée par son passage sur de la chaux caustique se trouvant dans le deuxième autoclave; enfin, dans le troisième, l'ammoniaque réagit sur le β-naphtol chauffé à 150-160 degrés. La transformation ne se fait que lentement; après soixante ou soixante-dix heures, la moitié du naphtol est transformée; le naphtol non attaqué est séparé par un traitement à la soude; dans le résidu se trouve la β-naphtylamine, qu'on extrait au moyen d'acide chlorhydrique dilué.

On peut encore employer le procédé suivant, plus simple: 10 kilogrammes de β-naphtol, 4 kilogrammes de soude caustique et 4 kilogrammes de chlorhydrate d'ammonium sont mélangés et chauffés dans un autoclave durant soixante ou soixante-dix heures à 150-160 degrés.

Matière colorante rouge obtenue au moyen du dérivé azoïque de l'amidoazobenzol.

(Brevet américain n° 233465.)

Le dérivé diazoïque de l'amidoazobenzol est préparé en ajoutant une solution de $3^k.500$ de nitrite de soude dans 10 kilogrammes d'eau à un mélange bien refroidi de 9 kilogrammes d'amidoazobenzol, 10 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 50 kilogrammes d'eau. Après quelque temps, on verse la solution dans une autre de 20 kilogrammes d'acide β-naphtoldisulfonique dans 100 kilogrammes d'eau et 10 kilogrammes d'ammoniaque.

L'acide β-naphtoldisulfonique est obtenu en chauffant 1 partie de β-naphtol, 3 parties d'acide sulfurique durant douze heures à 100-110 degrés. Il se forme deux acides isomériques qui se laissent séparer en mettant à profit la différence de solubilité de leurs sels de soude. L'un est facilement soluble dans l'alcool, l'autre beaucoup moins.

La matière colorante est purifiée par dissolution et précipitation au moyen de sel, elle est rendue sous forme de sel de potasse ou de soude.

Procédé de préparation d'une matière colorante bleue, par M. MAJERT.

(Brevet allemand n° 14581.)

En faisant agir sur la nitrosodiméthylaniline de l'acide sulfocarbonique ou l'un de ses sels, il se forme la réaction suivante :

$$3\,C^6H^4(AzO)Az(CH^3)^2 + CS^3H^2 = 3\,C^6H^4AzSAz(CH^3)^2 + CO^2 + H^2O.$$

La solution du produit obtenu, après avoir été additionnée de chlorure de zinc et de sel, est traitée par un oxydant, et il se précipite une matière colorante bleue.

En solution reste une autre matière colorante sulfurée, rouge, qui, après réduction et oxydation successives, se transforme, à son tour, en matière colorante bleue.

Procédé de préparation de matières colorantes violettes, bleues ou vertes au moyen du trichlorméthylsulfochlorure, par M. Espenschied.

(Brevet allemand n° 14621.)

1 partie de méthyldiphénylamine, 1 à 2 parties de trichlorméthylsulfochlorure (CCl^3SO^2Cl), qu'on prépare à l'aide de sulfure de carbone, de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, sont mélangées à 5 parties de sel et on chauffe à 110 degrés. Le produit de la réaction est traité successivement par l'eau, un alcali et de l'acide chlorhydrique concentré. La matière colorante qui reste dans le résidu est transformée en dérivé sulfoconjugé pour la rendre soluble. Elle teint la laine et la soie en bleu. En employant la benzyldiphénylamine, on obtient une matière colorante verte; et avec la diphénylamine ou la diméthylaniline, il se forme des couleurs violettes.

Préparation du sulfate de potasse à l'aide des sels de potasse de Stassfurth, par M. Gruneberg (1).

Les sels de Stassfurth renferment, outre environ 16 pour 100 de chlorure de potassium sous forme de carnallite ($KCl + MgCl^2\ 6H^2O$), encore du sulfate de magnésie sous forme de kieserite ($MgSO^4 + H^2O$), environ 17 pour 100, et différents autres sels en quantités variables. Dès le début de l'exploitation de ces sels, en 1861, on essaya de retirer des matières premières, non-seulement le chlorure de potassium nécessaire à la fabrication du salpêtre, mais encore le sulfate de potassium, très-recherché dans la fabrication du carbonate de potasse et du chromate de potasse. M. Gruneberg, en 1862, prépara le sel double de chlorure de potassium et de sulfate de magnésie en dissolvant 1 équivalent de chlorure de potassium et 2 équivalents de sulfate de magnésie; de la solution cristallise le sel double : $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$. Ce sel double, mélangé avec 1 équivalent de chlorure de potassium, est décomposé, il se forme du sulfate de potasse et du carnallite d'après l'équation :

$$2K^2SO^4 + MgSO^4 + 3KCl = 3K^2SO^4 + (KCl + MgCl^2).$$

Mais, pour la préparation du sel double $K^2SO^4 + MgSO^4 + 6H^2O$ ou schœnite, il fallait obtenir le sulfate de magnésie sous une forme déjà assez pure; à cet effet, l'auteur introduisit un appareil basé sur la séparation des minerais d'après la différence de leur densité.

Avec le kieserite et le chlorure de potassium on prépara d'abord le schœnite en dissolvant les deux minerais à chaud et en laissant cristalliser la solution.

Plus tard, M. Schmidtborn ne fit plus que dissoudre le kiésérite à chaud et fit couler cette solution sur du chlorure de potassium sec et tamisé, qui se transforme par le refroidissement en schœnite.

Bientôt on découvrit dans les puits de Leopoldshall un sel appelé sel dur, formé de sylvine (KCl), de kieserite et de chlorure de sodium; ce mélange, par dissolution et cristallisation, se transforme en schœnite. Plus tard, on découvrit le kainite renfermant le schœnite tout formé. Mais, à cause de la grande quantité d'eaux mères que donne la dissolution de ce minerai et principalement à cause de la double décomposition qui s'effectue lors de l'évaporation des eaux mères, on revint bientôt de l'emploi de ce sel et on continue à tirer le schœnite de la kieserite et du chlorure de potassium.

Deux procédés sont restés en pratique pour transformer le schœnite en sulfate de potasse : l'un, introduit par M. Schmidtborn et consistant à dissoudre le schœnite à chaud et faisant agir la solution concentrée sur une quantité équivalente de chlorure de potassium sec; l'autre, trouvé par M. Michels, qui fait macérer le schœnite avec une solution saturée à froid de chlorure de potassium jusqu'à ce que tout le schœnite soit transformé en sulfate de potasse.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 1179.

Le traitement des eaux mères reste le même dans les deux cas, mais il est difficile; en effet, le chlorure de magnésium, produit de décomposition du schœnite, réagit à l'ébullition sur le sulfate de potasse et le transforme en chlorure de potassium, qui donne avec le sulfate de magnésie des précipités s'attachant au fond des appareils d'évaporation.

Depuis 1877, il n'y a pas eu moins de vingt brevets différents qui ont été pris pour préparer du schœnite et du sulfate de potasse.

Les uns se sont efforcés d'employer le moins d'eau possible, afin d'avoir des eaux mères très-pauvres en potassium, par contre très-riches en chlorure de magnésium.

Ainsi M. Grüneberg pulvérise du carnallite et du kieserite et soumet le mélange à une lixiviation systématique jusqu'à ce que tous les composés chlorés fussent extraits.

Le procédé Borsche et Bringes fait usage de kainite; ils dissolvent ce dernier à 80 degrés; un courant d'eau à cette température traverse de bas en haut la matière première; par refroidissement, la solution saturée laisse cristalliser du schœnite.

MM. Dupré et Hake emploient comme dissolvant une solution de sulfate de magnésie, de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium et la font agir sur le kainite. Le résidu de l'évaporation est du schœnite.

Quant aux procédés d'utilisation des eaux-mères provenant de la fabrication du schœnite et du sulfate de potasse, les procédés de M. Grüneberg et de M. Bernhardi doivent être les meilleurs. Ils n'évaporent pas les eaux-mères, mais les font servir à la préparation du chlorure de potassium. Le procédé de MM. Grüneberg et Hake consiste à mélanger le kainite avec de la chaux; il se précipite du sulfate de magnésie, tandis que le sulfate de potasse cristallise des eaux-mères.

RADIOPHONIE (1)

Par W.-H. Preece.

Traduction de Charles Baye.

Un semeur était sorti de chez lui pour semer, et ses graines tombant sur des terrains de natures diverses eurent aussi des destinées différentes, les unes ayant rencontré un fonds pierreux, les autres une terre féconde; mais, des graines que lance le semeur, il en est peu qui tombent sur un sol aussi fertile que celui cultivé par Graham Bell et Summer Tainter. L'étude attentive des faits a prouvé que « la sonorité sous l'influence de la lumière est une propriété commune à toute matière », ou, en d'autres termes, que, si une substance à l'état liquide, solide ou gazeux, est soumise à l'influence d'une lumière intermittente, il en résulte la production de sons.

Depuis deux cents ans, les physiciens ont essayé de faire des expériences qui démontrassent le mouvement des corps sous l'influence de la lumière, mais ils n'ont pas réussi; Bennett, il y a soixante ans, a concentré les rayons du soleil sur des substances très-impressionnables et maintenues en suspension, mais il n'a pu constater aucune espèce de mouvement, et beaucoup de personnes ont trouvé dans cet échec un argument contre la théorie corpusculaire de la lumière; aussi, surprise générale, lorsque fut annoncée la découverte de Bell.

Quand, devant cette Société, le professeur Graham Bell attribua aux rayons lumineux réfractés et disposés de manière à tomber par intermittence sur un corps dur en forme de disque, le pouvoir de produire un son, et qu'il proclama que c'était là une propriété de la lumière, vous vous rappelez que le professeur Tyndall exprima l'avis que ce résultat était dû à la chaleur et non pas à la lumière. Le docteur Spottiswoode, P. R. S., exprima la même opinion dans son dernier rapport présidentiel à la Royal Society.

(1) Rapport lu à la Société des Ingénieurs du télégraphe. *Engineering*, 8 juillet 1881.

Depuis, les expérimentateurs ont reconnu que les doutes du docteur Spottiswoode et l'opinion du docteur Tyndall étaient parfaitement justifiés.

Quelques ingénieurs se sont livrés à des recherches sur ce sujet, et il est assez curieux de comparer les différents titres qu'ils ont adoptés. Graham Bell intitule un rapport en date du 27 août 1880 : *Sur la production et la reproduction du son par la lumière.* Tout récemment encore, le 21 avril 1881, dans un rapport lu à la « American Society of science », il discute la même question, sous le titre : « *Sur la production du son par l'énergie radiante.* » M. Mercadier, directeur de l'École technique de l'Administration des télégraphes, à Paris, expérimentateur très-habile aussi bien que physicien éminent, a écrit de semaine en semaine plusieurs rapports publiés dans la *Lumière électrique* (lesquels ont été lus à l'Académie des sciences); ils étaient intitulés invariablement : *Notes sur la radiophonie.* Un physicien allemand, Rœntgen, a lu, le 8 décembre dernier, sur le même sujet, un Mémoire intitulé : *Sur les sons que produit l'illumination intermittente d'un gaz.* » Le 13 janvier 1881, le docteur Tyndall a lu à la « Royal Society » un Mémoire dont le titre était : *Action d'un rayon intermittent de chaleur radiante sur la matière gazeuse;* et, le 10 mars dernier, j'ai lu à la « Royal Society » un Mémoire intitulé : *De la conversion de l'énergie radiante en vibrations sonores.* Mais, comme on pourra l'apprécier d'après le titre de ce dernier travail, je me propose à l'avenir de considérer ces phénomènes comme appartenant à la « Radiophonie. »

Avant d'aller plus loin, il serait utile de définir les diverses expressions employées. Par radiophonie, terme qu'ont employé Mercadier, Bell, Tainter et moi-même, j'entends simplement la production des sons par l'énergie radiante. A ce propos, il est nécessaire d'expliquer pourquoi le mot « son » a été remplacé par les mots « vibrations sonores ». Je considère le mot « son » comme exprimant une certaine action qui a lieu dans le cerveau : le son est une sensation. Le « son » est une expression appliquée à un acte de la conscience, tel que celui qui se passe en ce moment quand vous entendez le son de ma voix. Ce qui arrive au cerveau, ce n'est que le son; en dehors de votre sens auditif, il n'y a, entre vous et moi, rien qui ressemble au son. Quand mes lèvres remuent, les parcelles d'air éprouvent une perturbation ou une commotion, et cette commotion est une vibration sonore qui est transmise à l'oreille et communiquée au cerveau, comme étant un son. Ainsi, les vibrations sonores sont de simples ondulations ou des mouvements de parcelles d'air.

Par « énergie radiante » les physiciens entendent caractériser un mouvement de l'éther, milieu éminemment élastique qui remplit tout l'espace. La chaleur du soleil, la lumière des étoiles, les effets que nous appelons actinisme, et tous les effets physiques qui se produisent entre les corps célestes, sont transmis par ce milieu, l'éther, dont les mouvements ou vibrations sont appelés « énergie radiante ». Quelquefois on a employé le terme « radiation », et maintenant il arrive fréquemment que l'on trouve le mot « radiation » employé dans ce sens. Ce dernier terme est parfaitement exact quand sa signification est clairement définie; mais il devrait s'appliquer seulement à la production d'un effet, tel que celui qui est produit par les jets de gaz brûlant actuellement en notre présence. Si nous employons le même terme pour désigner la cause et l'effet, nous commettons une faute de logique, ce que l'on peut appeler une anomalie dans l'expression. Quelques physiciens ont pensé qu'il convenait de considérer la radiation comme une chose, celle qui produit, et l'énergie radiante comme une autre chose qui est le produit de la première.

Ainsi l'on a pris l'habitude d'employer le terme d'énergie radiante pour exprimer ce mouvement de l'éther, qui produit la lumière quand il vient à frapper la rétine de l'œil, ou qui produit la chaleur quand il vient à rencontrer certains corps, tels que ceux du genre du noir de fumée, ou encore qui produit les effets particuliers de la photographie quand il se trouve en présence de sels d'argent ou de certains autres métaux. Ce mouvement ne varie que par les longueurs d'onde. Les termes employés dans les anciens traités divisent les rayons du soleil en rayons lumineux, en rayons thermiques et en rayons actiniques; ces expressions ne se trouvent pas dans les ouvrages modernes, et tous les effets des rayons solaires y sont attribués aux différentes longueurs de chacune des ondes qui agitent l'éther.

Le grand avantage du terme radiophonie, c'est qu'il est parfaitement général. Il signifie la production du son par le choc des ondes d'énergie radiante sur des corps différents. Si les sons sont produits par le choc de longueurs d'onde se trouvant entre le rouge et le violet (que l'on appelle la portion visible du spectre), ils produisent ce que l'on a appelé le *photophone*. D'un autre côté, si ces ondes d'énergie radiante sont celles qui, en tombant sur des corps, produisent la chaleur, l'effet produit s'appelle *thermophone*; et il n'est pas tout à fait invraisemblable (quoique je ne pense pas que cela ait été fait) que les ondes de très-grande réfrangibilité (bien au-delà du violet) puissent, dans quelques circonstances, être utilisées pour produire le son; l'effet produit alors pourrait être appelé *actinophone*.

Relativement à une définition quelquefois employée, il peut être utile d'expliquer la différence que l'on fait entre la chaleur radiante et la chaleur thermométrique. La chaleur radiante est le mouvement de l'onde dans l'éther, la chaleur thermométrique, le mouvement de l'onde dans la matière. Plus est grande la vibration, plus est grande l'amplitude du mouvement des molécules dont se compose la matière, — plus la température est grande, plus la chaleur présente est grande. Par conséquent, la différence entre la chaleur radiante et la chaleur thermométrique, c'est que la chaleur radiante est le mouvement de l'éther, et la chaleur thermométrique le mouvement de la matière.

Nous ne pouvons mesurer la première, mais nous pouvons mesurer la seconde à l'aide du thermomètre; c'est pourquoi on l'appelle chaleur thermométrique.

Quels sont les faits que nous avons à traiter?

En premier lieu, laissez-moi vous expliquer l'appareil que vous avez devant les yeux, et dont, avec l'aide de mon infatigable ami, M. Stroh, j'espère vous donner l'explication.

Voici une lumière oxhydrique; quoiqu'elle ne soit pas, ce me semble, aussi puissante qu'une lampe électrique, elle est plus facile à diriger, elle n'a pas autant de défauts, et elle possède un pouvoir éclairant suffisant pour le but que nous nous proposons.

La lumière oxhydrique tombe sur une ligne de trous situés près de la circonférence d'un disque de zinc animé d'un mouvement de rotation. Quand la lumière passe à travers les trous de la plaque de zinc, ses rayons deviennent intermittents et sont reçus sur une lentille de verre qui les réunit ensemble ou leur donne une direction parallèle; ils passent de là sur un disque enfermé dans une petite caisse carrée. Dans la caisse on peut placer des disques de substances différentes; sur le côté opposé à la lumière (et en arrière des disques placés dans la caisse), on ménage un trou dans lequel on fait passer un tube acoustique flexible. Maintenant, c'est un disque d'ébonite qui se trouve dans la caisse. Je crains que les sons ne soient pas entendus au-delà du tube; je prierai donc mes auditeurs d'accepter (pendant cette conférence) les remarques du professeur Hugues sur la réussite des expériences au fur et à mesure qu'elles auront été effectuées.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE

(On fait tourner le disque de zinc de manière à faire tomber par intermittence la lumière sur la lentille, et aussi sur l'ébonite renfermée dans la caisse. Les sons doivent correspondre à la rapidité de rotation du disque de zinc.)

Professeur Hugues : Je peux entendre un son musical sifflant, parfaitement distinct du bourdonnnement produit par la rotation du disque de zinc.

M. Preece (*continuant*) : La question qui est posée par cette expérience est celle-ci : lorsque les rayons de lumière, ou, comme je pourrais le dire, d'énergie radiante tombent par intermittence sur le disque d'ébonite, et produisent un son, quelle est la branche particulière de ces rayons qui a produit le son? Est-il dû aux ondes de plus grande réfrangibilité ou aux ondes de plus petite réfrangibilité, ou encore à celles qui étaient appelées autrefois ondes de lumière, ou bien à celles que l'on appelle communément de chaleur radiante?

M. Graham Bell, dans son Mémoire présenté à cette Société, l'attribue à la lumière. M. Mercadier, qui a le premier abordé cette question en Europe, et qui l'a travaillée avec une grande énergie, a prouvé que ces ondes étaient réellement dues aux rayons du rouge

et de l'ultra-rouge, et qu'elles variaient avec la nature de la substance employée pour le disque. Le docteur Tyndall, je le rappelle, a dit, dans cette enceinte, qu'il croyait que cet effet était dû à la chaleur radiante. Je pense que, dans la prochaine expérience, nous pourrons démontrer qu'il n'est pas produit par la lumière, mais bien par la chaleur radiante.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

L'ébonite est un corps presque absolument opaque; avec une lumière puissante (comme celle de l'électricité ou du soleil) et si la feuille d'ébonite est assez mince, on peut voir au travers une lueur rouge foncé, mais, pour le but que nous nous proposons, l'ébonite est un corps opaque. Cependant, l'ébonite laisse passer les rayons inférieurs du spectre; la limite extrême du rouge et tous les rayons passent à travers une feuille mince d'ébonite. Le capitaine Abney a réussi à photographier les charbons d'une lumière électrique à travers une mince feuille d'ébonite, et il a, en effet, photographié le spectre à travers cette substance.

Pratiquement, si je maintiens une feuille mince d'ébonite dans une position intermédiaire entre la lentille et la caisse qui la contient, j'empêche la lumière d'arriver à cette dernière. Mais cela amène-t-il la cessation du son?

Professeur Hughes : Non; je peux entendre le son aussi clairement qu'auparavant?

M. Preece (continuant) : Cette expérience prouve que cet effet est dû non pas à la lumière, mais bien aux rayons caloriques qui passent à travers l'ébonite, qui est foncée.

M. Graham Bell, dans son excellent rapport que j'ai déjà cité, a accepté cette conclusion; mais il a poussé la démonstration un peu plus loin, et il a prouvé que l'effet varie non-seulement avec la nature de la substance sur laquelle on dirige les rayons, mais encore avec la couleur de cette substance, — ce que je vous ferai voir tout à l'heure. De ce qui précède, on peut conclure sûrement que les sons sont dus à la conversion de l'énergie radiante en chaleur thermométrique. En passant de la lampe au disque, les rayons d'énergie radiante se changent, sur ce disque, en chaleur thermométrique et produisent le son.

Alors se pose cette question : Comment le son se produit-il? Est-ce le résultat de la dilatation et de la contraction directes de la masse sur laquelle est projetée la lumière? Il est très-facile de comprendre que, si la lumière tombe sur une substance telle que l'ébonite, si l'ébonite se dilate sous l'influence de la chaleur, et se contracte après enlèvement de la chaleur, et que si en outre les périodes de dilatation et de contraction se succèdent avec une rapidité suffisante, nous produirons une dilatation et une contraction de l'air immédiatement en contact avec le disque mince, lesquelles se transmettront au tympan de nos oreilles et de cette manière produiront un son. L'hypothèse de la contraction et de la dilatation d'une masse de matière comme celle-ci implique une question de temps. Pour qu'un corps puisse se dilater et se contracter, s'échauffer et se refroidir, il lui faut du temps.

Lord Rayleigh, dans un Mémoire qu'il a écrit, a démontré qu'il était possible de produire une rapide dilatation et contraction d'un corps en le chauffant et le refroidissant rapidement; M. Graham Bell soutient la même opinion; malgré cela et malgré notre expérience, les peines et les soins que M. Stroh et moi avons consacrés à cette question, nous n'avons pu, avec les instruments ordinaires, obtenir aucune preuve ou du moins une preuve suffisante, de dilatation ou de contraction de ces disques, par lesquelles on puisse expliquer les vibrations sonores que le professeur Hughes vient de vous dire avoir entendues. M. Graham Bell, dans son Mémoire (celui dont je viens déjà de vous parler) ne considère pas que les expériences que j'ai faites soient suffisamment probantes pour qu'on puisse répondre, même dans un sens négatif, à la question ainsi posée. Je considère comme parfaitement et absolument prouvé que, sous l'influence d'une lumière telle que a lumière oxhydrique, nous ne pouvons produire ces sons de cette manière; mais à Washington, où M. Graham a exécuté ses expériences, les rayons solaires peuvent posséder un pouvoir plus grand.

Nous avons employé l'instrument le plus sensible, le microphone; nous avons attaché le disque et la caisse de différentes manières, pour reconnaître et prouver l'existence de vibrations mécaniques dans le disque et nous n'avons pas réussi. Donc nous pouvons dire, sans la moindre hésitation, que la dilatation et la contraction du disque ne sont pas cause des sons.

Ceux-ci sont-ils dus à la pression moléculaire? Quelle est cette pression moléculaire? J'ai ici un radiomètre, inventé par M. Crookes et qui est bien un des plus parfaits et des plus beaux instruments qui aient été inventés depuis quelque temps par un homme de science. Voici une bougie dont les rayons sont dirigés sur le radiomètre. Le radiomètre se compose d'une pièce d'aluminium en forme de croix, sur laquelle sont fixées quatre ailettes, le tout est enfermé dans un ballon de verre où on a fait le vide. Les ailettes sont aussi en aluminium, un des côtés est recouvert de noir de fumée, l'autre côté est uni et brillant. L'action du radiomètre est due au mouvement des molécules du résidu de gaz que renferme encore le ballon. Les molécules sont éminemment élastiques, et elles obéissent aux lois qui régissent le choc des corps solides et élastiques. Elles frappent contre les parois du vase qui les renferme, avec une force que l'on nomme pression, et elles frappent la surface de chaque paroi qu'elles rencontrent, avec une force qui devient mécanique et évidente, quand cette surface est disposée de manière à se mouvoir et à être actionnée inégalement par les molécules sur les différents côtés. L'énergie radiante, tombant sur une surface blanche, est réfléchie sans éprouver de changement, mais, quand elle tombe sur une surface noire, elle est absorbée et se transforme en chaleur thermométrique. Toutes les fois que la température d'un corps s'élève, il échauffe les molécules qui le frappent, celles-ci s'en éloignent avec un accroissement de vitesse; et, comme l'action et la réaction sont toujours égales, en s'éloignant elles donnent au corps un recul; la pression moléculaire se produit, et son action sur les ailettes du radiomètre amène un mouvement de rotation. Il y a quelque analogie entre ce phénomène et celui que nous avons vu se produire dans le « Little Marvel », machine à vapeur servant à l'arrosage des pelouses, quand l'eau est lancée sur le gazon, ou dans la « mouche électrique » que vous connaissez tous. Mais, dans le radiomètre, le récipient de verre joue un rôle important. Si les ailettes étaient fixes, le ballon tournerait. En fait, il y a, entre les deux surfaces un courant d'air soufflant de la surface chaude à la surface froide. La réalité de ce bombardement de molécules a été prouvée d'une manière incontestable par M. Crookes, au moyen de la magnifique modification qu'il a fait subir à son radiomètre, je parle de l'othéoscope dans lequel l'œil de l'esprit peut voir clairement et sans erreur possible les petites balles qui frappent le disque comme une grêle continue partant des ailettes enduites de noir de fumée. Ici nous voyons les ailettes tourner dans une direction et le disque se mouvoir en sens contraire. Deux surfaces sont toujours nécessaires pour produire un effet radiométrique. Dans le radiomètre, nous avons les ailettes et le ballon qui les contient, mais, dans l'air à la pression ordinaire, la surface opposée serait un coussin formé par l'air lui-même.

Si les ailettes du radiomètre étaient fixes, et si l'on faisait tomber d'une manière intermittente les rayons d'une bougie sur le radiomètre, vous vous trouveriez dans toutes les conditions voulues pour produire un mouvement qui se traduirait en vibrations sonores. Si un disque d'ébonite était fixé à l'intérieur de la caisse, et si l'on dirigeait sur lui une lumière intermittente, alors, d'après la théorie du radiomètre, des vibrations seraient produites par la pression moléculaire, et il en résulterait la production d'un son. C'est à ce point de vue que s'était placé M. Mercadier quand il a donné une explication du phénomène; mais toutes les expériences faites par M. Stroh et moi ont été absolument négatives, et ont montré que ces effets pouvaient bien être dus à la pression moléculaire; or, s'il en est ainsi, cette pression est si petite qu'elle ne peut rendre compte de ces vibrations sonores.

La question que l'on peut se poser ensuite est celle-ci : Sont-elles, en quoi que ce soit, une fonction ou un cas particulier de la vibration du disque? Le professeur Hughes, qui assistait à ces expériences, a pensé quelles pouvaient être dues à la vibration de l'air lui-

même. Pour répondre à cette question, nous nous sommes mis immédiatement à l'œuvre. M. Graham Bell soutient encore que le disque vibre, et il ne veut pas admettre que les expériences signalées dans mon Mémoire présenté à la « Royal Society » soient concluantes, mais il s'en tient, du moins pour le moment, à son idée première, selon laquelle il y a action de la lumière sur les disques eux-mêmes, et il ne veut pas admettre que les vibrations soient dues à la dilatation de l'air. Mais M. Mercadier a fait voir d'une manière assez curieuse que, en employant un disque fendu, il obtient des sons absolument semblables; et, dans la dernière visite que je lui ai faite à Paris, il a eu l'obligeance de me donner un disque fendu dans tous les sens, et qui néanmoins émet des sons comme s'il était intact. Ceci doit être suffisant pour montrer que les sons ne résultent pas des vibrations du disque, car nous savons que des cloches fêlées ne donnent pas le même son que des cloches intactes. L'expérience montre encore que, quelle que soit la substance employée pour le disque, ébonite, mica, zinc, papier, cuivre ou toute autre chose, le son rendu est toujours du même timbre et donne toujours une note du même caractère. Si les sons étaient dus à la vibration du disque, les différentes substances rendraient des sons différents.

Nous allons maintenant retirer le disque de la caisse et voir si nous remarquons une différence.

Le professeur Hughes : Le son paraît plus élevé.

M. Preece : Je sais, par expérience, que l'enlèvement du disque augmente l'acuité du son.

Le professeur Hughes : Si je presse le tube flexible, je n'obtiens aucun son, ce qui prouve que, si l'on intercepte l'air, aucun son ne passe.

M. Preece : Nous allons passer à une nouvelle expérience. Après avoir vu que le son n'est pas dû à la vibration du disque — mais qu'il est augmenté si l'on enlève le disque — nous avons à nous demander si cette augmentation n'est pas due à la dilatation de l'air. Dans le cas présent, l'air a été confiné par un disque de verre; mais ce disque est une lentille épaisse, de sorte qu'il est difficile que les vibrations aient pu être provoquées par lui. Je le remplace par un verre mince; il n'en résulte aucun changement dans le son.

Maintenant nous allons examiner quel effet se produira, lorsque nous enlèverons doucement le verre, en laissant encore arriver la lumière intermittente sur la caisse.

Le professeur Hughes : Le son a cessé.

M. Preece : Oui; au moment où, en enlevant le verre, on permet à l'air qui était renfermé de s'échapper dans une autre direction, le son cesse; il faut donc que l'air soit renfermé pour que le son soit sensible. Cette expérience a été confirmée par M. Mercadier et MM. Bell et Tainter. On a essayé de diverses formes pour la construction de la caisse; formes — conique, sphérique, rectangulaire; mais, l'expérience l'a prouvé, la meilleure forme à adopter est celle que vous avez sous les yeux.

La disposition adoptée en Amérique par MM. Bell et Tainter est absolument semblable à celle que vous voyez maintenant, et qui est représentée ici :

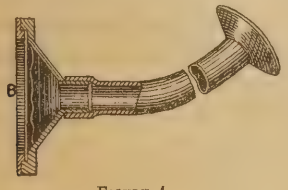


FIGURE 1.

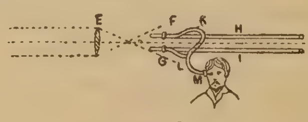


FIGURE 2.

Il est très-intéressant de connaître la manière de mesurer les intensités relatives des sons fournis par des substances différentes et dans des conditions diverses. Le meilleur instrument employé pour cet usage est le sonomètre du professeur Hughes (tel que celui que vous avez devant vous), mais comme un mesurage exact au moyen de cet instrument exige du temps, je ne veux pas vous retarder en l'employant maintenant; nous nous en rapporterons à M. le professeur Hughes pour l'appréciation — à l'oreille — des valeurs approximatives. Le sonomètre du professeur Hughes indique, au moyen d'une échelle

divisée en degrés de 0 à 100, les différentes intensités du son. M. Tainter a adopté une disposition différente qui donne les mêmes comparaisons. La figure n° 2 précédente, page 857, représente l'instrument employé par M. Tainter :

Deux tubes K sont réunis à un tube de caoutchouc M, à l'extrémité duquel est placé un pavillon acoustique. Quand les sons émis dans les deux caisses (placées à l'extrémité de chaque tube) sont de même intensité, la comparaison est facile; mais si un son est plus fort que l'autre, la caisse qui l'a émis doit être reculée, jusqu'à ce qu'elle arrive à un point où l'intensité soit égale. La mesure directe est obtenue par l'oreille, et les intensités relatives sont comparées par les positions des boîtes sur une échelle graduée.

Étant reconnu que les chocs des ondes d'énergie radiante produisent les sons, voyons si ceux-ci peuvent être augmentés. Il est de toute évidence que, la dilatation et la contraction de l'air contenu dans la caisse produisant les sons, si, par un moyen quelconque, nous pouvons, dans les mêmes périodes, augmenter la température à l'intérieur de la caisse, nous augmenterons l'amplitude des contractions et des dilatations. J'ai déjà expliqué que, quand des rayons d'énergie radiante tombent sur le noir de fumée, — de l'état de chaleur radiante, ils passent à celui de chaleur thermométrique. Maintenant, si nous prenons une caisse polie (en voici une) et si nous l'attachons au tube, nous pouvons prévoir qu'il ne se produira aucun son; mais le professeur Hughes aura l'obligeance de nous le dire.

Le professeur Hughes : Il y a un son très-faible, dont l'intensité est d'environ 5.

M. Preece : Cela tient à ce que la boîte n'est pas parfaitement polie. Si maintenant nous noircissons la même boîte avec la fumée que nous obtiendrons en brûlant du camphre (M. Stroh exécute cette opération) nous remarquerons la différence.

Le professeur Hughes : J'estime que l'intensité du son émis en ce moment est augmentée d'environ 45 ou 50 depuis la dernière expérience.

M. Preece : M. Mercadier et M. Summer Tainter ont, dans des expériences entièrement différentes, confirmé les effets que produit le noir de fumée déposé sur les parois de la boîte. M. Mercadier a employé un tube à réaction, tel que celui-ci, qui contient un morceau de mica recouvert de noir de fumée. Si nous suspendons le tube à réaction sur le parcours d'une lumière oxhydrique intermittente et si nous y adaptons le tube acoustique, nous obtiendrons des sons.

Le professeur Hughes : Oui, le son est très-intense, mais il s'arrête immédiatement si je pince le tube acoustique.

M. Preece : Si nous substituons au tube qui contenait le morceau de mica un tube à réaction — de dimensions plus grandes et contenant un morceau de toile métallique avec un enduit de noir de fumée, comme l'ont fait MM. Bell et Tainter, j'espère que le son sera assez fort pour être entendu de toutes les personnes présentes. (Il en a été ainsi.)

On fait encore une expérience du même genre, en employant une bouteille de verre recouverte à l'intérieur de noir de fumée. Mais MM. Bell et Tainter sont allés encore plus loin, et, au lieu de se servir de noir de fumée, ils ont mis, dans leurs tubes à réaction, de la laine filée. J'ai ici des tubes contenant de la laine filée, de différentes couleurs. MM. Bell et Tainter ont montré que l'effet produit dépend de la quantité de chaleur que chacune de ces couleurs peut émettre par rayonnement, en raison de cette transformation de l'énergie radiante en chaleur thermométrique. Nous allons essayer un ou deux de ces tubes.

Nous commençons notre expérience par le tube qui ne contient pas de laine, mais du noir de fumée.

Le professeur Hughes : Je pense que le son est dans les environs de 75.

M. Preece : Laine bleue.

Le professeur Hughes : 10.

M. Preece : Laine verte.

Le professeur Hughes : J'estime 13; les sons sont très-faibles.

M. Preece : Laine jaune.

Le professeur Hughes : 20.

M. Preece : Laine rouge.

Le professeur Hughes : Le son n'est pas aussi fort que je l'aurais prévu : environ 20.

M. Preece : Laine noire.

Le professeur Hughes : Très-fort : 40 ou 50.

M. Preece : Cette série d'expériences prouve directement que l'intensité des sons varie avec le pouvoir que la substance possède de convertir les rayons d'énergie radiante en chaleur thermométrique. M. Graham Bell a aussi prouvé que les sons les plus forts étaient produits par les corps de nature lâche, poreuse et spongieuse, et par ceux dont les couleurs sont les plus sombres ou les plus absorbantes. Il a employé pour ses expériences l'éponge, l'éponge de platine, le coton, le liège et une foule d'autres corps; il dit que, dans quelques cas, « le son était assez fort pour produire sur l'oreille une impression douloureuse. »

Ne puis-je pas obtenir les mêmes résultats par d'autres moyens? Au lieu de nous servir de tubes, de bouteilles, de caisses, prenons une petite caisse dans laquelle se trouve un fil mince de platine, enroulé en spirale. Si nous faisons passer des courants électriques à travers le fil, le fil s'échauffera au passage de chaque courant, en proportion directe de la force du courant, et, s'il en est ainsi, nous devons obtenir les mêmes effets que ceux que nous venons d'observer dans les tubes. J'ai ici un tube de verre contenant deux fils; l'un d'eux porte à son extrémité une petite bobine de fil de platine. Cette bobine est un circuit électrique; une roue dentée sert à envoyer des courants intermittents. La roue dentée ou transmetteur est en bas, et M. Kemps est allé la faire tourner.

Le professeur Adams (écoutant) : Je peux entendre des sons qui deviennent plus élevés au fur et à mesure que la roue tourne plus rapidement; je peux aussi constater que le tube s'échauffe.

M. Preece : Si nous remplaçons la roue dentée par un transmetteur ordinaire de microphone, nous aurons une disposition plus délicate; et si M. Kemps parle au transmetteur, on entendra des sons semblables venant du tube, qui se trouve être en réalité une nouvelle sorte de téléphone.

Le professeur Adams : Oui, j'entends les noms des mois, et les nombres de 1 à 20.

M. Preece : Ceci est un téléphone, devant ses propriétés à la chaleur produite par les courants électriques, et aux vibrations sonores déterminées par la chaleur.

Pour en revenir aux expériences du tube à réaction, j'ai oublié de vous faire voir une expérience très-intéressante de M. Mercadier. Au lieu de prendre un disque percé d'une série de trous, nous en prendrons un qui aura quatre séries de trous disposés en progression régulière. Quand les rayons lumineux tombent, par intermittences, de ces trous sur le tube à réaction, ce n'est pas une note qui se produit, mais bien un accord.

Le professeur Hughes : Je peux entendre les sons, mais ils forment seulement un accord mineur imparfait.

M. Preece (continuant) : MM. Bell et Mercadier ont fait encore un pas en avant, et, avec cette remarquable simultanéité que les hommes de science rencontrent souvent quand ils suivent la même voie, leurs résultats ont été publiés dernièrement à Paris, lundi soir : tous les deux annonçaient en même temps qu'ils avaient réussi, indépendamment l'un de l'autre, à transmettre la parole articulée, à l'aide d'une surface enduite de noir de fumée et des rayons du soleil. La figure suivante montre la manière dont cette expérience a été faite.

Figure 3.

C'est une disposition un peu semblable à celle adoptée pour le photophone. Les rayons du soleil tombent sur un disque d'argent; celui-ci, en vibrant sous l'influence de la voix, change la forme et le caractère des rayons qui tombent sur une surface enduite de noir de fumée et placée à distance. La distance n'est pas indiquée, mais elle devait être tant soit peu plus grande que la portée de la voix ordinaire. M. Mercadier, dans une lettre que je viens de recevoir de lui, me dit que « il a présenté à l'Académie des sciences une Note sur la *Reproduction de la voix au moyen du thermophone*. En même temps arrivait un Mémoire de M. Graham Bell annonçant que, de son côté, il avait également réussi à reproduire la voix sans avoir recours au sélénium et à l'électricité. Nous sommes donc arrivés tous les deux et en même temps au même résultat, sans nous être concertés. C'est le jour qui a suivi votre visite que j'ai fait cette expérience. »

M. Graham Bell a également réussi à remplacer, dans le photophone, le sélénium par une pile au noir de fumée. Il a enduit une plaque de verre d'une mince couche d'argent, et a tracé sur le verre une courbe en zigzag le séparant en deux parties, qui sont reliées ensemble au moyen d'une légère couche de noir de fumée. M. Graham Bell place ce système dans le photophone comme il insérait la pile au sélénium, et par ce moyen il est arrivé à entendre des sons et des paroles. M. Shelfort Bidwell (autre chercheur infatigable dans ce domaine) a aussi essayé cette expérience, mais il n'a pas réussi; M. Stroh a échoué également; et la seule manière dont je puisse expliquer le succès de M. Graham Bell, c'est qu'il a eu le bonheur de faire ses expériences à Washington, où les rayons du soleil ont une puissance d'énergie radiante bien supérieure à celle que nous avons pu obtenir ici dans nos expériences.

Je vous retiendrai encore un peu de temps seulement pour vous expliquer la théorie qui, dans ma pensée, peut donner la raison de ces phénomènes. J'admets qu'il faut que la cause de ces phénomènes soit la même pour tous, et une théorie ne serait pas satisfaisante si elle ne les expliquait pas tous de la même manière, sans exception. M. Graham Bell, dans son dernier Mémoire, a émis une théorie qui, je dois l'avouer, ne peut pas être acceptée, et je doute beaucoup qu'elle soit généralement admise.

Il considère le noir de fumée comme une éponge qui se dilate quand elle s'échauffe et se contracte en se refroidissant; il pense que cette éponge, selon qu'elle se contracte ou se dilate, chasse l'air ou le laisse rentrer et que c'est la dilatation et la contraction de cette masse spongieuse qui met l'air en mouvement et détermine les vibrations sonores. Cette théorie, M. Graham Bell l'a adoptée et développée; mais je dois avouer qu'il m'est impossible de l'admettre.

Partant du radiomètre et de la théorie que je vous ai donnée de cet instrument, j'ai besoin que vous reportiez votre pensée sur le mouvement des molécules.

Dans le radiomètre nous avons une expérience qui nous donne visiblement la démonstration du mouvement des molécules. Le contact de l'air avec une surface recouverte de noir de fumée produit le mouvement de cet air : Voici un radiomètre dont les ailettes sont inclinées sous un certain angle et sont surmontées d'un disque plat de mica. Le disque n'a aucune connexion avec les ailettes du radiomètre; donc, qu'une pluie de molécules vienne à tomber de la surface des ailettes, cette pluie de molécules frappera a surface du disque et le forcera de tourner dans une direction opposée au mouvement des ailettes. [Une bougie a alors été apportée près du radiomètre contenant les ailettes inclinées et le disque de mica, et le résultat a été celui annoncé : la rotation du disque dans une direction contraire à celle des ailettes.] Si quelque chose peut porter la conviction dans l'esprit, c'est assurément cette magnifique expérience de M. Crookes.

Je dis que, lorsque les rayons d'énergie radiante tombent sur la masse noire, ils la convertissent en une substance plus chaude, et dans ces conditions les molécules d'air frappent cette masse, rebondissent avec un accroissement de vitesse, en produisant alors une plus grande pression dont le résultat est une dilatation de l'air. En se dilatant, l'air frappe le tympan de l'oreille; et le tympan répond à ces dilatations, lesquelles ne sont ni plus ni moins que des vibrations sonores. Si nous remplissions (comme d'ailleurs j'aurais dû faire), un des tubes à réaction avec la fumée noire et lourde du camphre, nous obtien-

drions précisément le même effet. Le son serait produit par les molécules d'air frappant la surface de la fumée, et s'échappant avec une plus grande vitesse.

La fumée de tabac, dans des conditions semblables, donne des résultats semblables. Si, au lieu de fumée, nous employions des gaz absorbants, le résultat serait absolument le même. Voici une bouteille à surface unie, — de laquelle nous essaierons de faire sortir des sons. Si elle était parfaitement unie, et si l'air était parfaitement sec, nous ne devrions obtenir aucun son, parce qu'elle ne présenterait aucune surface sur laquelle les rayons d'énergie radiante pussent se transformer en chaleur thermométrique. [Aucune espèce de son ne se produit.] Je vais maintenant introduire un peu d'ammoniaque dans la bouteille, et quand l'ammoniaque se sera évaporée, la bouteille contiendra de la vapeur d'ammoniaque, laquelle fournira une substance capable de recevoir les rayons d'énergie radiante et de les convertir en chaleur thermométrique, ce qui nous permettra d'obtenir des sons.

Le professeur Hughes : Oui, le son est maintenant parfaitement distinct.

M. Preece : Par cette théorie nous expliquons d'une manière très-simple pourquoi les rayons de chaleur sont absorbés par la vapeur d'eau, d'acide sulfurique, d'éther et de beaucoup d'autres corps, comme l'a démontré le docteur Tyndall.

Ce dernier instrument que j'ai produit devant vous, et que le professeur Bell a donné à la science, est le spectrophone. A l'aide de cet instrument, il a réussi à explorer la portion ultra-rouge du spectre solaire, laquelle jusqu'alors était restée inaccessible à nos sens. Des rayons de lumière intermittente passent à travers le collimateur, à travers le prisme et arrivent à un tube contenant une toile métallique recouverte de noir de fumée (celle-ci étant mise à la place de l'oculaire), et par ce moyen M. Graham Bell a pu explorer par le sens de l'ouïe cette portion du spectre solaire considérée jusqu'alors comme *terra incognita*. Dès 1842, le docteur J.-W. Draper, de New-York, a signalé qu'il y avait là une région obscure du spectre solaire à explorer. Il a découvert trois raies obscures qu'il a appelées alpha, bêta, gamma. L'année dernière, le capitaine Abney a réussi à photographier cette région du spectre, et aujourd'hui M. Graham Bell vient de l'explorer au moyen du spectrophone. Ses résultats montrent que le maximum du son, dans les différentes parties du spectre, est en raison de la qualité et du caractère des substances employées. Par exemple, il a trouvé avec le noir de fumée (comme nous l'avons trouvé en Angleterre) que le maximum de son est donné entre les rayons ultra-rouges vers le bas du spectre. Avec de la laine rouge, il trouve que le maximum d'effet est donné par le vert, et c'est justement dans cette partie du spectre vert que le rouge devient noir. Si quelqu'un de vous a jamais placé un objet rouge dans le champ d'un spectre, vous avez dû remarquer que, quand vous arriviez au vert, le rouge devenait noir. C'est là que se produit le maximum de son.

En prenant exactement de la même manière une substance verte et en la faisant mouvoir dans le spectre, vous trouverez que, quand elle atteint la portion rouge, elle devient noire, et alors encore elle donne le maximum de son. La table suivante donne la distribution de la chaleur dans le spectre, telle qu'elle a été déterminée par les recherches de M. Bell.

Noir de fumée	Maximum,	ultra-rouge.
Laine rouge	—	vert.
Éther sulfurique	—	rouge.
Iode	—	vert.
Bioxyde d'azote	—	bleu.
Sélénium	—	rouge.

A propos de ces expériences, M. Graham Bell dit : « Quoique les expériences faites jusqu'à présent ne puissent être considérées que comme en précédant d'autres d'une nature plus exacte, je pense que nous sommes autorisés à conclure que la nature des rayons qui produisent des effets sonores sur différentes substances dépend surtout de la nature des

substances qui sont exposées au rayon lumineux, et que, en tout cas, les sons proviennent de celles des raies du spectre — qui sont absorbées par le corps.

Le professeur W.-G. Adams : J'ai à peine besoin de vous demander d'adresser à M. Preece des paroles de remercîments pour les explications qu'il vous a données, sachant que vous avez toujours manifesté votre approbation par la manière dont vous les avez écoutées. M. Preece vous a exposé les principaux résultats obtenus par divers investigateurs, et, dans ses dernières observations, il nous a fait connaître quelques faits du plus haut intérêt que le professeur Bell a découverts et qui concernent le spectre. Je n'abuserai pas de votre temps pour vous occuper de remarques qui me seraient personnelles, mais je vous invite à ouvrir une discussion sur cet intéressant sujet.

Le docteur Moser : Comme l'heure est très-avancée, je vous ferai part seulement des recherches que j'ai faites avec le photophone au sélénium. J'ai fait fondre du sélénium sur des plaques de cuivre et je l'ai enduit d'une couche d'huile ; bref, j'ai employé, pour le traiter, les mêmes procédés qui m'avaient servi à obtenir des piles photophoniques produisant un son convenable. Alors j'ai remarqué que le sélénium, ou plutôt le Cu^2Se, se séparait de la plaque de cuivre, de sorte qu'il n'est resté qu'un contact très-imparfait et très-léger entre le cuivre et le sélénium. Dans la pile au sélénium, le contact est influencé par la radiation, de sorte que le photophone au sélénium n'est pas autre chose qu'un microphone. Sous cette forme, il ressemble beaucoup à cette forme de microphone — qui a déjà été décrite sous le nom de *thermoscope*.

Je conviens que la radiation pourra bien influencer la conductibilité et l'énergie du sélénium dans ses quatre modifications allotropiques. Mais, dans ce qui est essentiel, l'efficacité du récepteur photophonique au sélénium est la même que celle de tout autre microphone récepteur (de microphone thermoscopique). Quant aux phénomènes radiophoniques, je ne vois aucune raison de séparer le sélénium de tous les corps dont sont formés ces récepteurs. Je pense que nous avons plutôt à le classer avec tous ces corps, d'après les effets de la radiation que M. Preece vient de démontrer d'une manière si évidente, de sorte que je crois qu'il ne faut pas espérer découvrir, dans le sélénium, aucune puissance inconnue ou quelque nouvelle source de force.

M. R.-E. Crompton : Je me permettrai de demander à M. Preece s'il pense réellement que la radiance intermittente est communiquée directement à l'air et non pas indirectement par l'intermédiaire des parois de la chambre fermée dont un des côtés est une plaque de verre. Pense-t-il que la perturbation chimique qui se produit dans les parois de la chambre ne joue pas un rôle important dans la production du son que nous entendons dans le pavillon acoustique?

M. Preece répète qu'il n'a encore observé aucune dilatation mesurable dans les substances sur lesquelles frappe la radiance intermittente. Sans doute les mouvements moléculaires produisant les sons ne peuvent guère être désignés par les mots de dilatation et de contraction, ces derniers mouvements étant la somme de l'amplitude de vibration, augmentée ou diminuée, de la totalité des molécules composant la substance. Il est à remarquer que les corps qui paraissent donner les sons les plus élevés sont ceux qui conduisent la chaleur ou, en d'autres termes, qui communiquent les vibrations calorifiques de la façon la plus lente. Les mouvements moléculaires que nous sommes en train de discuter peuvent être des mouvements bornés simplement aux molécules superficielles ; ils peuvent être très-considérables et malgré cela impossibles à constater avec les instruments que nous possédons actuellement. On peut admettre que le premier effet de la radiance intermittente frappant sur la surface du diaphragme ait pour résultat d'amplifier les vibrations des molécules de cette surface, et que cela seul puisse suffire amplement pour communiquer à l'air un mouvement vibratoire, sans que les molécules de l'intérieur de la substance aient besoin d'être mises en mouvement ; ce ne serait qu'au moment où la vibration de la totalité des molécules est augmentée que l'on peut obtenir une dilatation mesurable.

M. W.-H. Preece : Relativement à la question posée par M. Crompton, j'avais espéré avoir expliqué clairement que, selon ma théorie, les parois de l'espace d'air jouent le rôle

fondamental dans ce phénomène, et que les rayons d'énergie radiante qui passent à travers, sans produire le moindre effet, ou sans avoir la moindre influence directe sur les molécules d'air, convertissent les parois de l'espace contenant en une surface chaude, et que, en vertu de l'échauffement de cette surface, un mouvement plus grand est imprimé aux molécules d'air en contact avec elle, ce qui occasionne des variations de pression, et produit ainsi des vibrations sonores.

Ainsi, la condition essentielle pour la production de vibrations sonores, c'est la présence du noir de fumée ou de toute autre matière absorbante; c'est qu'il y ait une surface où la chaleur radiante se convertisse en chaleur thermométrique et où se produise le jeu des molécules, aboutissant à des vibrations sonores. Cette surface peut être fournie par l'intérieur d'une caisse de bois, cet intérieur étant recouvert de noir de fumée, ou par un tube dont les parois seraient garnis de laine, ou par un flacon recouvert de noir de fumée, ou par une toile métallique recouverte de la même substance.

Vient ensuite ce qui concerne la mesure des mouvements moléculaires. Le plus délicat le plus sensible des instruments en notre possession pour déterminer les mouvements excessivement petits, c'est le microphone. Le microphone, vous l'avez entendu dire, a augmenté le bruit que fait une mouche de manière à produire l'effet du pas d'un cheval sur un pont. Cela peut être le *comble de l'exagération* inventé par quelque abatteur de lignes, à court de copie; mais le fait est que, si un mouvement quelconque arrive à produire des vibrations sonores, le microphone les révèle. Nous n'avons pas réussi, malgré les soins les plus minutieux, à prouver l'existence d'un mouvement moléculaire quelconque, dans aucun des corps durs sur lesquels nous avons fait des expériences, mais le professeur Bell a réussi avec le microphone,— transmetteur de Blake,— à obtenir des sons; mais cela était dû sans aucun doute, comme je vous l'ai dit, à l'intensité des rayons du soleil au moment de l'expérience. Je ne mets aucunement en doute qu'il y ait vibration dans le diaphragme (je l'ai déclaré, dans un rapport que j'ai lu à la *Royal Society*), mais ce que je soutiens c'est que les sons que je vous ai fait nettement entendre ce soir ne sont pas dus à la vibration de diaphragmes, mais simplement à la dilatation et à la contraction de l'air, grâce à la formation de la chaleur, sur les parois qui confinent cet air.

Un vote cordial de remercîments est adressé à M. Preece pour ses communications.

INDUSTRIE DE LA MAGNÉSIE

Notes de M. Th. Schlœsing.

Je me propose de faire connaître des moyens nouveaux d'extraire la magnésie des eaux mères des marais salants, et même de l'eau de mer; mais, avant de traiter ce sujet, qu'il me soit permis de présenter les considérations qui m'ont conduit à m'en occuper.

Personne n'ignore que deux systèmes se disputent les déjections des habitants des villes: l'un veut la projection directe des matières à l'égout, au moment de leur émission; les eaux d'égout ainsi enrichies doivent ensuite être utilisées par l'agriculture, ou tout au moins être épurées sur des espaces restreints par filtration à travers le sol; l'autre conseille de recueillir les déjections, de les transporter et de les traiter dans des usines en vue d'en extraire les principes fertilisants. Le premier est généralement usité en Angleterre; il tend à passer en Allemagne et compte de zélés partisans en France; il offre l'avantage de délivrer immédiatement une ville de ses résidus les plus repoussants, avantage prépondérant pour une population soucieuse avant tout de son bien-être présent. Mais si l'on cherche un exemple d'utilisation réelle des eaux d'égout d'une grande ville, on ne le trouve point, et l'on est obligé de convenir que la projection à l'égout est le plus souvent la projection dans les nappes d'eaux souterraines ou dans les rivières et finalement à la mer d'une masse énorme de principes fertilisants ravis à la terre végétale. Le

second système au contraire obéit à la loi de la restitution; il condense les principes fertilisants des vidanges dans des engrais qui retournent aux champs; mais il a contre lui l'imperfection de ses moyens d'exécution, fosses fixes ou mobiles, transports bruyants, émanations offensantes dans la ville et au dehors. On lui fait de plus un reproche très grave : l'extraction de l'ammoniaque étant fondée sur l'emploi d'une quantité de vapeur considérable et proportionnelle au cube de liquide traité, les frais d'exploitation s'élèvent en raison de la dilution des vidanges; le traitement industriel devient donc l'*ennemi de l'eau* et se trouve dès lors en opposition avec les recommandations expresses de l'hygiène.

Les plus hautes autorités de la science, MM. Chevreul, Dumas, Boussingault, Liebig, ont proclamé la nécessité de rendre au sol les éléments nutritifs des récoltes exportés de la ferme pour aller se concentrer dans les villes ou les usines, et quiconque s'est occupé des conditions de la fertilité des terres a retenu les termes énergiques par lesquels M. Dumas les a résumées : « Toute agriculture qui ne reconstitue pas le sol est dévasta- « trice; toute population urbaine qui perd ses immondices prépare son suicide. » Il est donc évident que toute discussion entre les deux systèmes serait superflue, et que la supériorité serait définitivement acquise au second, si l'on parvenait à remplir les deux conditions suivantes : recueillir et transporter les vidanges en évitant tout contact avec l'air et le sol, sans émanation nuisible ou incommode; leur appliquer un procédé d'extraction des principes fertilisants exempt d'un surcroît de frais occasionné par l'état de dilution des matières (1). La première condition concerne les ingénieurs : elle est à l'étude, et, si je ne me trompe, bien près d'être réalisée; la seconde est du ressort de la chimie; j'ai voulu apporter ma contribution à une œuvre qui intéresse au plus haut point le maintien de la fertilité de notre sol, en entreprenant les recherches dont je vais maintenant présenter le résumé.

Des trois principes essentiels contenus dans les vidanges, la potasse, l'acide phosphorique et l'azote combiné, le premier ne peut être recueilli dans l'état présent de la science; le deuxième se trouve en entier avec les matières solides; la majeure partie du troisième est à l'état d'ammoniaque, dont l'extraction est l'opération essentielle des usines traitant les vidanges, et la seule que je veuille considérer pour le moment. Abandonnant le procédé de la distillation, l'ennemi de l'eau, je suis revenu à une réaction bien connue, souvent tentée, la précipitation de l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien; seulement, au lieu de mettre en présence, dans la vidange, un sel de magnésie et un phosphate soluble d'un prix toujours trop élevé, j'ai eu recours directement à l'acide phosphorique et à la magnésie, tous deux libres ou combinés d'avance.

Le prix de revient de l'acide sulfurique est aujourd'hui tellement réduit, qu'il est possible de fabriquer sans trop de frais l'acide phosphorique libre au moyen des phosphates minéraux. Cet acide possède dans le phosphate ammoniaco-magnésien une valeur égale à celle qu'on lui donne dans les superphosphates : les frais de sa fabrication sont donc largement couverts par la plus-value qu'il acquiert en passant d'un phosphate minéral dans une combinaison dont tous les éléments, ammoniaque, acide phosphorique et magnésie, sont assimilables. Mon principal effort devait donc porter sur les moyens d'obtenir la magnésie en abondance et à bas prix.

Tous les chimistes savent qu'un lait de chaux étendu précipite intégralement la magnésie de ses dissolutions salines; mais le précipité, très volumineux, gélatineux même, ne peut être séparé et lavé industriellement par une turbine ou un filtre-presse. Ils savent encore qu'on augmente la compacité d'un précipité de ce genre, en le produisant dans des liqueurs concentrées; toutefois, mise à nu dans ces nouvelles conditions, la magnésie résiste encore aux appareils de filtration.

Cependant une foule de substances, le carbonate de magnésie entre autres, que nos moyens ordinaires de préparation nous fournissent sous la forme de précipités volumi-

(1) Je tiens à faire observer que le traitement à part des vidanges laisse entière la nécessité d'épurer les eaux d'égout et de les utiliser par l'irrigation, opération dont je demeure un très ferme partisan.

mineux, se trouvent dans la nature à l'état compacte, amorphes ou cristallines, et ont pourtant été extraites de dissolutions. A l'exemple des minéralogistes, qui ont reproduit artificiellement tant d'espèces naturelles, je pouvais espérer de trouver les moyens d'obtenir la magnésie, sinon compacte, au moins non gélatineuse et sous une forme permettant la filtration et le lavage : ces moyens existent, en effet, et sont bien simples.

DEUXIÈME NOTE

Quand on imbibe d'une dissolution de chlorure magnésien de la chaux éteinte en poudre et sèche, la magnésie mise en liberté faisant fonction de ciment, on peut façonner la matière en petits fragments poreux possédant quelque consistance. Si l'on suspend un de ces fragments dans une dissolution de chlorure magnésien, on constate au bout de quelques jours que la chaux y a été remplacée intégralement par de la magnésie hydratée. L'interprétation du fait est bien simple : le fragment a été le siège d'une double diffusion; le chlorure de magnésium s'est diffusé du dehors au dedans, mais il s'est changé dans le fragment en chlorure de calcium, qui s'est diffusé à son tour du dedans au dehors. Ces deux diffusions sont simultanées et prennent fin quand toute la chaux est remplacée par la magnésie. Voilà donc un moyen de contracter et de réduire à un faible volume un précipité qui aurait occupé le volume entier de la dissolution, si tout d'abord on y avait délayé le fragment de chaux.

Ces mêmes phénomènes se produisent pour un grand nombre de fragments, comme pour un seul, quand ils sont entassés dans un vase approprié, où l'on fait circuler lentement, de haut en bas, une dissolution magnésienne. Après cinq ou six jours, la transformation est complète : on peut même remplacer la dissolution par de l'eau pure et laver complètement la magnésie; le brassage en fait une bouillie blanche qui, séchée à l'air libre, donne une masse agrégée, mais très-friable sous les doigts; c'est de l'hydrate de magnésie MgO,HO pouvant demeurer longtemps au contact de l'air sans se carbonater notablement, et dont la pureté dépend de celle de la chaux employée.

Ces premiers résultats étaient encourageants : toutefois je ne pouvais perdre de vue une circonstance qui en diminuait la valeur, la dissémination des marais salants sur une longue étendue du littoral. Je ne pouvais songer au transport des eaux mères dans quelques établissements centraux; la nouvelle industrie devra être disséminée à son tour comme les salins et être confiée aux mains des sauniers : une extrême simplicité de son matériel et du travail sera donc pour elle une condition vitale. Or la chaux éteinte ne peut guère se passer d'un blutage; c'est un premier inconvénient; puis la mise en fragments, si facile au laboratoire, me semble une opération délicate et peut pratique en grand : si les fragments sont trop compacts, la transformation se fait mal; s'ils sont trop poreux, ils s'éboulent et arrêtent la circulation des dissolutions.

Je suis sorti de ces difficultés, en trouvant le moyen d'employer la pâte de chaux préparée simplement selon les errements des maçons; j'en fabrique des vermicelles, en la foulant à travers une plaque de métal percée de petits trous, ce qui élimine les pierres, graviers et incuits. Si mes vermicelles tombaient sur le sol ou dans l'eau, ils auraient promptement reconstitué de la pâte, mais je les reçois dans la dissolution de chlorure magnésien; à l'instant où ils touchent cette dissolution, ils s'habillent d'une mince couche de magnésie, sorte de carapace qui les consolide si bien qu'ils peuvent dès lors être entassés sur $1^{m}.50$ de haut sans s'affaisser sous leur poids et en laissant entre eux tout l'espace nécessaire à la circulation des liquides. Au reste, ces vermicelles se conduisent absolument comme les fragments de chaux éteinte : ils engraissent beaucoup durant leur transformation, mais cet embonpoint n'est point suffisant pour obstruer les passages réservés aux liquides.

La réussite certaine de l'opération dépend de quelques conditions que je dois mentionner. La pâte ne doit être ni trop serrée ni trop molle : trop serrée, elle fournit une magnésie trop compacte, qui arrête les diffusions avant qu'elles aient pénétré jusqu'à l'axe des vermicelles; trop molle, elle donne une magnésie dépourvue de cohésion, et tout

s'affaisse avant la fin de la transformation. La meilleure pâte est celle qui renferme de 34 à 36 pour 100 de chaux anhydre. La dissolution magnésienne à son tour ne doit être ni trop étendue ni trop concentrée, parce que la cohésion de la magnésie est en rapport direct avec la concentration; la magnésie est donc trop serrée ou trop lâche, s'il y a excès en plus ou en moins dans le titre de la liqueur. L'expérience m'a montré que le titre doit être compris entre 25 et 40 grammes de magnésie anhydre pour 1 litre de liqueur; d'où l'on voit que les eaux mères des salins devront plutôt être étendues que concentrées. Les lois de la diffusion posées par Graham sont ici en défaut; l'accélération des phénomènes, due à une augmentation de titre, est balancée par la résistance qu'oppose un dépôt plus consistant de magnésie; j'ai trouvé que la durée d'une opération est à peu près indépendante du degré de concentration des liquides, entre les limites indiquées : elle est de six jours, auxquels il en faut ajouter un consacré au lavage.

La présence du sel marin, toujours abondant dans les eaux mères, est indifférente; c'est un spectateur désintéressé de phénomènes qui ne le concernent pas.

Les eaux mères contiennent des sulfates solubles qu'il est essentiel de décomposer au préalable, sous peine de ne recueillir qu'un mélange de plâtre et de magnésie. Pour éliminer les sulfates, il suffit de mêler aux eaux neuves un volume calculé d'eaux traitées, riches en chlorure de calcium; au bout de quelques heures de repos, le dépôt de sulfate de chaux est achevé; il occupe environ la douzième partie du volume du mélange : on peut donc le rejeter, sans souci de la quantité d'eau mère interposée et perdue avec lui.

J'ai à peine besoin de dire que des opérations fondées sur des diffusions doivent être soumises, en industrie, à un régime méthodique comme celles qui ont pour objet des déplacements de corps solubles. Des tonneaux en bois seraient suffisants dans le cas présent, mais j'espère simplifier encore le matériel, en faisant usage de longues rigoles creusées en terre, ayant 1 mètre de profondeur sur 1 à 2 mètres de largeur, dans lesquelles les dissolutions circuleraient horizontalement à travers les masses de vermicelles formées sur place par criblage de la pâte calcique.

L'eau de mer est une dissolution de chlorure et de sulfate magnésiens beaucoup trop étendue pour servir à l'exploitation du procédé que je viens d'esquisser; je montrerai néanmoins, dans une prochaine communication, qu'on en peut faire la source directe et illimitée de la magnésie nécessaire pour l'extraction de l'ammoniaque.

TROISIÈME NOTE

Les eaux-mères des marais salants sont une source de magnésie limitée et en possession exclusive des propriétaires des salines; il m'a paru désirable de pouvoir extraire cette substance des eaux de la mer, qui en sont un réservoir inépuisable.

La magnésie peut être précipitée de l'eau de mer par la chaux, comme de toute autre dissolution plus concentrée. Après précipitation et repos d'un jour, 1 mètre cube d'eau marine donne un précipité de magnésie gélatineuse occupant un volume d'environ 80 litres. Le traitement d'un cube d'eau considérable dont la magnésie se déposerait dans de vastes bassins serait une opération industrielle parfaitement réalisable, dont l'achat de la chaux serait la plus forte dépense. Après décantation des eaux limpides, on se trouverait en présence d'une boue blanche contenant, pour 40 litres, 1 kilogramme de magnésie que des appareils de filtration ne pourraient séparer; comment donc en tirer parti? Toute difficulté devait être levée si j'arrivais à convertir la magnésie de cette boue en un composé insoluble, pulvérulent et filtrable, et, d'ailleurs, directement applicable à la précipitation de l'ammoniaque des vidanges. Le phosphate de magnésie tribasique réalise très-heureusement ces diverses conditions.

Si je mêle à ma boue magnésienne une quantité calculée d'acide phosphorique en dissolution étendue, j'obtiens aussitôt un précipité de phosphate tribasique qui se tasse par le repos, se laisse filtrer sur toile ou dans le filtre-presse et précipite, en quelques minutes, l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Cette dernière propriété résulte de l'état de combinaison dans lequel se trouve toujours l'ammoniaque des vidanges; elle y est combinée à divers acides, fixes ou volatils, qui, en présence du phosphate tribasique, lui empruntent l'un de ses trois équivalents de magnésie pour lui céder

en retour leur ammoniaque, d'où résulte un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

Ainsi, pour préparer un produit capable de précipiter rapidement et à froid l'ammoniaque des vidanges et de fournir un puissant engrais, il faut simplement :

Puiser de l'eau de mer, la traiter par la chaux, laisser reposer vingt-quatre heures, décanter les eaux claires qui retourneront à la mer, mélanger la boue déposée avec une dissolution d'acide phosphorique, laisser déposer de nouveau pour recueillir le précipité.

Un établissement placé sur notre littoral ouest ou nord serait obligé de passer le précipité au filtre-presse; mais, dans notre Midi, il suffira de le jeter sur la terre nue et de laisser agir le soleil.

Cette nouvelle branche de l'industrie de la magnésie exigera que l'extraction de l'acide phosphorique des phosphates minéraux soit pratiquée dans l'établissement même où l'eau de mer sera traitée. Je ne vois pas d'inconvénient à exempter ainsi les usines qui traitent les vidanges du soin de préparer l'acide phosphorique : j'y trouve, au contraire, un très-grand avantage, celui de permettre l'exploitation des déjections humaines dans les villes de médiocre importance, où le procédé par distillation ne peut guère s'établir, grevé qu'il est par l'installation d'appareils d'autant plus coûteux qu'ils produisent moins.

Le phosphate tribasique de magnésie préparé par l'eau de mer n'est pas pur. La boue magnésienne contient les $^{8}/_{100}$ des sels calcaires solubles par lesquels on a remplacé ceux de magnésie dans l'eau de mer; une partie de ces sels calcaires forme du phosphate de chaux tribasique; en outre, l'acide phosphorique employé contient de l'alumine et de l'oxyde de fer; le produit obtenu est donc un mélange de phosphates de magnésie, de chaux, d'alumine et de fer; mais le premier en constitue au moins les $^{4}/_{5}$, et l'on conviendra que l'usage auquel il est destiné l'exempte de la condition de pureté imposée à d'autres produits.

Parmi les conceptions industrielles qui s'ajoutent chaque jour aux listes de brevets, il en est qui exigent un long apprentissage avant de passer dans la pratique, soit qu'elles mettent en œuvre des appareils nouveaux, soit que les opérations rencontrent des difficultés imprévues quand elles s'étendent à de grandes masse. Telle était la conception de la fabrication de la soude à l'ammoniaque, quand un membre éminent de l'Académie, M. E. Rolland, et moi, en avons réalisé la première application en France. D'autres, au contraire, échappant aux périlleuses questions des appareils, des vases et des masses, sont, à coup sûr, applicables en grand, quand les projets d'installation ont été étudiés dans toutes leurs parties; tel est le cas de la fabrication du phosphate de magnésie par l'eau de mer. Je puis donc, sans trop de témérité, envisager un instant sa destinée probable. Il me semble qu'elle est appelée à transformer l'industrie des superphosphates; je veux dire que le traitement des phosphates naturels par l'acide sulfurique, au lieu de s'arrêter à mi-chemin pour livrer des produits de valeur variable et quelque peu incertaine, devra pousser jusqu'au bout la réaction de l'acide sulfurique et faire de l'acide phosphorique libre, qui sera ensuite combiné à la magnésie, puis à l'ammoniaque, pour arriver à un produit à peu près constant par sa composition et sa valeur commerciale; il est possible encore que la nouvelle industrie, évidemment mieux placée sur notre littoral méditerranéen que sur d'autres rivages baignés par les mers septentrionales, affranchisse notre agriculture du tribut qu'elle paye aujourd'hui à l'Angleterre en lui achetant la majeure partie des superphosphates qu'elle consomme.

En résumé, les eaux-mères des marais salants et toute dissolution de sels magnésiens qui n'est pas trop étendue se prêtent à la fabrication de l'hydrate de magnésie, que l'on peut faire servir ensuite soit à précipiter l'ammoniaque de ses dissolutions, soit à tout autre usage, tel, par exemple, que la confection des briques réclamées par la métallurgie. L'eau de mer, de son côté, peut servir à la production économique de phosphate de magnésie tribasique, immédiatement applicable à la précipitation de l'ammoniaque à froid.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 25 juillet. — M. J.-A. Serret présente à l'Académie le tome IX des *Œuvres de Lagrange*. Ce tome comprend la *Théorie des fonctions analytiques, ou les Principes du calcul différentiel.*

— Sur la comète *b* de 1881; par M. Mouchez (1). — « M. Oudemans a bien voulu faire faire, sur ma demande, quelques recherches dans les archives des colonies du Gouvernement hollandais à La Haye, pour savoir s'il existait d'autres observations de la comète de 1733, faites au cap de Bonne-Espérance, que celle citée dans l'ouvrage de Struyck.

Ces recherches ont constaté que la comète a été vue le 17, le 18 et le 19 mai 1733 par divers navigateurs, mais on ne trouve aucune observation précise. Le seul document qui permette d'obtenir une position approchée est l'extrait du journal du navire *Ypenroode*, où il est dit que, étant en vue des terres du Cap, par 34°.59′ de latitude et 39 degrés de longitude, le 17 mai, vers huit heures du soir, on a aperçu, dans le NO $^1/_4$ O, une comète qui est restée visible pendant une heure jusqu'à son coucher. A l'aide de cette indication, M. Oudemans a calculé que la position de la comète devait être à peu près de $6^h.5$ d'ascension droite et — 18°.33′ de déclinaison. Cette comète n'ayant pas été aperçue dans l'hémisphère nord, il semble à peu près certain que ce n'est pas la même que celle de 1807 et de 1881.

M. Oudemans croit, d'ailleurs, comme beaucoup d'astronomes, que cette comète *b* de 1881 n'est pas la même que celle de 1807, à cause de la trop grande différence de certains éléments, et les nouveaux calculs de l'orbite de cette comète par M. Bigourdan confirment cette opinion.

Ces calculs, appuyés sur des observations favorables, puisqu'elles comprennent une marche de la comète pendant un mois et demi, de 108 degrés en déclinaison et de $4^h.13$ en ascension droite, établissent que son orbite est parabolique. On doit donc supposer que c'est la première fois que nous la voyons, et que nous ne la reverrons plus. »

— Détermination de la flexion horizontale, de la flexion latérale et de la flexion de l'axe instrumental du cercle méridien de Bischoffsheim, à l'aide du nouvel appareil; par MM. Lœwy et Périgaud.

— Sur l'équivalence des formes quadratiques; par M. C. Jordan.

— Sur l'éther chlorhydrique du glycol; par M. Berthelot. — « L'éther glycolique, de même que les alcools et leurs éthers simples, est apte à se combiner directement aux acides et à les combiner, en formant des éthers composés. Cette aptitude est même plus prononcée dans l'éther glycolique que dans le glycol ou dans les éthers simples des alcools monoatomiques, et cela pour des raisons thermiques faciles à déduire de ma dernière communication. En effet, l'union de l'éther glycolique liquide avec un acide ou un autre corps dégage $+ 18^{cal}.9$ de plus que celle du glycol, pris également dans l'état liquide; elle devra donc s'effectuer mieux et plus vite, d'après les principes de la thermochimie.

L'avantage de l'éther glycolique sur les éthers dits simples, tels que l'éther éthylique ordinaire, tient à une autre cause : en effet, l'union de l'éther glycolique avec un acide représente une opération chimique unique et immédiate; tandis que, l'éther éthylique étant 1 molécule doublée, son union avec un acide doit être précédée ou plutôt accompagnée par un dédoublement des 2 molécules alcooliques accouplées, opération qui absorbe à peu près autant de chaleur que la combinaison proprement dite en dégage, d'après mes mesures.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéro d'août 1881, p. 716 et 717.

On conçoit dès lors que l'éther glycolique puisse être rapproché à certains égards des bases proprement dites, comme M. Wurtz a proposé de le faire. Cette analogie est surtout frappante pour la réaction de l'éther glycolique sur l'acide chlorhydrique; toutefois, même dans ce cas, on retrouve le caractère progressif de la combinaison opérée en présence de l'eau, comme je le montrerai tout à l'heure, c'est-à-dire l'indice des différences qui séparent, en général, la formation des éthers de celle des sels. Le rapprochement ne s'étend guère plus loin d'ailleurs, du moins en présence de l'eau; les acides organiques, tels que l'acide acétique, ne s'unissant pas d'une manière notable avec l'éther glycolique en dissolution étendue, pas plus qu'avec l'alcool ou l'éther éthylique.

J'ai soumis ces phénomènes à une étude thermique approfondie. »

— Vaccination charbonnneuse; compte-rendu sommaire des expériences faites à Lambert, près Chartres, pour vérifier la méthode de M. Pasteur; par M. Bouley. — « Les expériences faites à Melun le 5 mai dernier, et dont M. Pasteur a rendu compte à l'Académie dans sa séance du 13 juin, si convaincantes qu'elles soient, n'avaient pas suffi cependant pour forcer toutes les convictions. Beaucoup, parmi les agriculteurs, les médecins, les vétérinaires, s'étaient demandé si les résultats seraient les mêmes dans le cas où, au lieu de soumettre les moutons vaccinés à l'épreuve du virus charbonneux, préparé par les procédés de culture, on leur inoculerait le virus naturel, c'est-à-dire le sang charbonneux lui-même, extrait du cadavre d'un mouton mort du charbon. Les expériences de Chartres ont été faites en vue de donner satisfaction à tous ceux qui desiraient que la méthode de vaccination passât par ce contrôle.

En l'absence de M. Pasteur, je demande à l'Académie la permission de lui donner la relation de ces expériences de Chartres, qui sont, du reste, parfaitement concordantes, dans leurs résultats, avec celles de Melun.

Une Commission d'études, composée de vétérinaires, de médecins et d'agriculteurs avait été nommée par M. le préfet pour faire ces expériences.

Elle y a procédé, le 16 de ce mois, sur deux lots de moutons: l'un de dix-neuf bêtes provenant du troupeau d'Alfort, que M. Pasteur avait vaccinées et envoyées à Chartres pour que la Commission les soumît à telles expériences qu'elle jugerait convenables; l'autre de seize moutons beaucerons, vierges de toute inoculation préventive; soit un total de trente-cinq moutons.

La Commission avait décidé que l'inoculation serait faite à tous ces animaux indistinctinctement, avec un mélange de sang, puisé dans le cœur et dans divers vaisseaux, et de pulpe de la rate d'un mouton mort dans une ferme, quatre heures auparavant.

L'inoculation fut pratiquée à doses qu'on peut appeler massives, car chaque mouton reçut une *demi-seringue de ce mélange.*

Voici les résultats de cette expérience:

Le lendemain 17 juillet, trois moutons beaucerons étaient morts;

Le 13 au matin, sept nouveaux morts parmi les moutons beaucerons.

L'autopsie de ces dix animaux fut faite le même jour à trois heures et fit constater toutes les lésions du charbon à l'œil nu et au microscope.

Pendant qu'on procédait à cette opération, deux autres moutons mouraient encore. Enfin, le lendemain, mardi, trois nouveaux moutons beaucerons furent trouvés morts dans le parc, à neuf heures du matin.

En somme, soixante et onze heures après l'inoculation, sur les seize moutons beaucerons, quinze avaient succombé. Un seul survivait, et peut-être est-il mort aussi.

Quant aux dix-neuf moutons vaccinés, l'inoculation, malgré les doses massives employées, les a laissés complètement indifférents. Sur aucun ne se sont manifestés même des symptômes d'un trouble léger de la santé.

Ces expériences ont été faites devant une grande affluence de personnes, car elles présentaient un intérêt tout exceptionnel dans un pays où le charbon cause chaque année des pertes si considérables. Le préfet et son secrétaire général, le conseil d'arrondissement de Chartres, un grand nombre de vétérinaires, de médecins et d'agriculteurs s'étaient rendus à Lambert et ont pu faire leurs convictions en présence des résultats.

Rien de plus démonstratif que ces nouvelles expériences.

Essentiellement, elles ne diffèrent pas cependant de celles de Melun, mais elles paraîtront plus frappantes, en raison du préjugé qui faisait attribuer une virulence plus énergique au virus naturel qu'au virus de culture. C'est le contraire, sans doute, qui est le vrai, car le virus de culture est composé exclusivement de spores.

Quoi qu'il en soit, ce préjugé aujourd'hui n'a plus de base, car la démonstration est faite que les moutons vaccinés sont invulnérables à toutes les inoculations, à quelque matière virulente qu'on ait recours. Aussi tous les doutes ont-ils disparu, toutes les convictions sont-elles faites et tous les agriculteurs de la Beauce n'ont-ils plus qu'une aspiration : celle de voir leurs moutons protégés par la vaccination contre les atteintes du fléau qui les décime annuellement. Les expériences pratiques vont pouvoir maintenant être faites en grand dans ce pays et avec toute confiance de la part de ceux qui seront appelés à en bénéficier. »

— Sur les covariants irréductibles du quantic binaire du huitième ordre ; par M. SYLVESTER.

— M. BONNAFONT donne lecture d'une Note portant pour titre : *Réflexions sur le rôle des racines dans les propriétés assainissantes de l'eucalyptus*..

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, le n° de septembre 1880 du *Bullettino* du prince Boncompagni. Il signale aussi une Thèse présentée à la faculté des sciences de Toulouse par M. J. BRUNHES, et intitulée : *Recherches expérimentales sur le passage des liquides à travers les substances perméables et les couches filtrantes.*

— Éléments paraboliques de la comète *b* 1881 (grande comète). Note de M. G. BIGOURDAN, présentée par M. Mouchez.

— Observations de la comète *c* 1881 (découverte par M. Schaeberle à Ann-Arbor), faites à l'observatoire de Paris ; par M. G. BIGOURDAN.

— Considérations sur les forces de la nature, inadmissibilité de l'hypothèse proposée par M. Faye pour l'explication des queues des comètes ; par M. A. PICART.

— Remarques sur le calcul des perturbations relatives, d'après la méthode de M. Gyldén. Note de M. O. CALLANDREAU, présentée par M. Mouchez.

— Les cristaux hémièdres à faces inclinées, comme sources constantes d'électricité. Note de MM. JACQUES et PIERRE CURIE, présentée par M. Desains.

— Détermination de la distance angulaire des couleurs. Note de M. A. ROSENSTIEHL, présentée par M. Friedel.

— Robinet électrique, transformation, transport, emploi de l'énergie. Note de M. G. CABANELLAS, présentée par M. Cornu.

— Sur la chaleur de formation des explosifs. Note de MM. SARRAU et VIEILLE, présentée par M. Berthelot.

— Industrie de la magnésie. Deuxième Note par M. TH. SCHLOESING. Une troisième Note doit suivre, nous les réunissons plus haut, pages 863 à 867.

— Sur quelques réactions de la morphine et de ses congénères. Note de M. E. GRIMAUX, présentée par M. Wurtz.

— Sur un procédé nouveau de vaccination du choléra des poules. Note de M. H. TOUSSAINT, présentée par M. Bouley.

— Sur une brèche volcanique susceptible d'être utilisée comme amendement agricole. Note de M. AD. CARNOT, présentée par M. Daubrée. — « Prise dans son ensemble, elle a présenté à l'analyse la composition suivante :

Silice	43.30
Alumine	15.60
Oxyde de fer	18.00
Chaux	11.00
Magnésie	0.40
Potasse	0.80
Soude	traces
Acide phosphorique	0.40
Perte par calcination	10.20
	99.70

On doit remarquer dans cette analyse la présence simultanée et les proportions notables de fer, de chaux, de potasse et d'acide phosphorique. La roche est partiellement attaquée par les acides étendus, avec effervescence. Exposée aux agents atmosphériques, elle se désagrège et peut se mêler au sol, auquel elle apporte les divers éléments de fertilité qu'elle contient.

Un propriétaire intelligent a eu l'idée de la répandre sur des terres argileuses du voisinage et en a obtenu, paraît-il, de très-bons effets, principalement pour la culture de la vigne.

Cet emploi rappelle une pratique depuis longtemps établie dans le Palatinat et mentionnée par M. Ladrey dans son *Traité de viticulture*.

Dans la contrée de Durkheim, où l'on donne les plus grands soins à la culture de la vigne, et notamment à Deidesheim, lorsqu'on veut opérer de nouvelles plantations, on couvre la surface du sol d'une couche de $0^m.08$ à $0^m.15$ d'une terre basaltique, extraite à peu de distance; opération coûteuse sans doute, mais dont on est bientôt rémunéré par l'augmentation du produit de la vigne.

Or, l'analyse indique, pour cette terre basaltique, une proportion égale à 0.89 pour 100 de potasse, de simples traces d'acide phosphorique, peu de chaux (0.60) et 9.37 d'oxyde de fer. Il semble donc que la brèche de Saint-Adrien doive présenter des qualités au moins égales à celles de cette terre, comme amendement.

Si l'expérience confirme ces prévisions, fondées à la fois sur l'analyse et sur les premiers résultats observés, l'emploi de semblables roches pourra sans doute se généraliser en France; car il n'est pas douteux qu'il existe d'autres gisements analogues et contenant les mêmes principes de fertilité, non-seulement dans le département de l'Hérault, mais aussi dans les vastes régions volcaniques de l'Auvergne, du Vivarais, du Velay et des monts d'Aubrac. »

— L'acide borique. Son existence dans les lacs salés de la période moderne et dans les eaux salines naturelles; par M. Dieulafait. — « De l'ensemble des faits exposés dans mon Mémoire et résumés autant qu'il m'a été possible dans ce qui précède, résulte la conclusion suivante :

Les terrains salifères sont relativement riches en acide borique, et, à ce point de vue, ils sont hors de toute comparaison avec les terrains sédimentaires non salifères. Sous ce rapport, il n'y a pas la moindre différence entre les terrains salifères, qui ont été ou sont encore soumis à l'action des forces volcaniques, et ceux qui sont toujours restés absolument en dehors de leur action.

En rapprochant ce résultat général de celui que j'ai fait connaître en 1877, la concentration de l'acide borique dans les estuaires des mers modernes, à mesure que les eaux s'évaporent, on arrive à cette conclusion définitive :

L'acide borique existant dans les terrains sédimentaires, *toujours associé à des substances salines, a absolument la même origine qu'elles*; comme elles, il provient de l'*évaporation spontanée*, à la température ordinaire, des eaux des anciennes mers. »

— Sur la température extraordinaire de juillet 1881; par M. Renou (1). — « Depuis ma

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéro d'août, p. 730.

Note de lundi dernier, il s'est produit autour de Paris une température tout à fait extraordinaire; nous avons eu, le 19 juillet, à l'Observatoire du Parc, 38°.4. Ce maximum mérite qu'on s'y arrête et qu'on insiste sur la manière dont il a été obtenu.

Dès 10 heures du matin, une température de 33 degrés indiquait un maximum très-élevé, vers 3 heures. J'envoyai mon premier aide, M. Cœurdevache, sur le plateau, à l'est du parc, à 1 kilomètre à l'est de Chenevières, à l'altitude de 109 mètres (état-major). Les observations y ont été faites au thermomètre-fronde, à l'ombre d'ormes qui bordent la route.

A l'Observatoire, j'ai suivi pendant plusieurs heures la progression de la température d'une manière presque continue. La température la plus élevée a été lue directement à $2^h.40$; elle a atteint 38.4 sous l'abri formé de toiles cirées, sans arbres. Le thermomètre-fronde a donné exactement le même chiffre. A l'ancien observatoire, où les observations ont été faites pendant sept ans, de juin 1873 à juin 1880, le maximum, au thermomètre à maximum à bulle d'air, a été également 38°.4. J'ai vérifié mon thermomètre fronde ces jours derniers, à 31-32 degrés, au moyen de deux étalons à échelle arbitraire de construction ancienne.

Un thermomètre à boule noircie, de $0^m.01$ de diamètre, placé dans un globe de verre plein d'air, de $0^m.10$ de diamètre, au haut de la tourelle, à 12 mètres au-dessus du sol, a marqué, à 2 heures, 52°.1, celle de l'air à l'ombre étant, en bas, 37°.2.

M. Cœurdevache a trouvé sur le plateau le maximum 37°.9 à $2^h.45$; ainsi, 0°.5 de moins qu'à l'observatoire pour une élévation plus grande de 60 mètres. C'est exactement ce qu'on trouve à pareille heure dans les temps chauds de l'été.

Le vent de nord-est, faible le matin, a passé sud dès 10 heures et est devenu modéré dans la journée. Les nuages, qui se voyaient isolément et au loin dès le matin, ont occupé la moitié du ciel dès 2 heures; c'étaient des cumulus venant les uns sud-sud-ouest, les autres sud-ouest. A 3 heures, le ciel était orageux à l'horizon, surtout au nord-ouest. Le vent a passé tout à coup, à cette heure, au nord-ouest modéré; une poussière considérable a alors couvert la campagne; bientôt on a entendu le tonnerre. Il a plu de 4 heures à 5 heures, mais il n'est tombé que $2^{mm}.7$ d'eau (3 millimètres à l'ancien observatoire). A 5 heures, la température était tombée à 21°.6; elle s'était donc abaissée de près de 17 degrés en quelques heures. Le soir, le ciel s'est éclairci et le vent est revenu au nord-est. Le baromètre a baissé de quelques millimètres au-dessous de la moyenne.

La température s'est donc élevée d'une manière incontestable à 38°.4, c'est-à-dire à un degré qu'on n'a jamais éprouvé à Alger, aux Antilles et à Cayenne.

Dans des positions différentes, on a pu obtenir des chiffres différents. Dans beaucoup de rues de Paris, comme dans les endroits à l'abri du soleil et du vent, on a pu trouver moins. Dans les bas-fonds, on aurait trouvé davantage. C'est ce que nous avons constaté à l'Observatoire, où existe une seconde station à un niveau plus bas de 10 mètres; le maximum y a été 39°.5. Les minima sont bien plus bas qu'à la station principale. En été, les moyennes diurnes sont un peu plus élevées dans la station basse que dans la station haute; en hiver, c'est le contraire, et, au bout de l'année, les moyennes sont identiques. C'est ce que l'on trouve partout, avec une installation convenable, loin des villes, des maisons et des murailles. »

Séance du 1er août. — Note sur la formation des queues de comète; par M. Faye. Comme les grandes comètes n'apparaissent que de loin en loin, les astronomes ne s'en occupent guère que d'une manière intermittente. Aussi voit-on, à chaque nouvelle comète, reparaître de vieilles erreurs qu'on croyait oubliées, disparues, et il faut se remettre à l'œuvre pour en débarrasser de nouveau le terrain scientifique (allusion aux derniers articles de M. Flammarion).

« Les esprits éminents qui se sont donné la tâche de vulgariser la science, les Herschel, les Arago, les Delaunay, n'ont guère traité sérieusement ces questions. Herschel II se figure que la queue d'une comète tient à son noyau, balaye l'espace et est brandie (*brandished*) comme quelque chose de rigide, par la comète circulant autour du Soleil.

Arago dit quelque part : *Cependant, la science a progressé, car on sait aujourd'hui que la plupart des queues des comètes sont des cônes ou des cylindres creux.* Delaunay se borne à dire : *On a souvent remarqué que la queue d'une comète est dirigée précisément suivant le prolongement du rayon vecteur du noyau. Jusqu'à présent, aucune considération théorique n'a pu rendre compte de cette particularité.*

Et pourtant, il y a deux cents ans que Kepler, Hooke et surtout Newton ont donné l'explication que Delaunay réclame. Le troisième livre des *Principes*, si pieusement étudié en Angleterre, aurait dû épargner à Herschel II les doutes qu'il a exprimés dans ses admirables *Esquisses astronomiques*.

Il semble donc, à en croire ces auteurs, si justement accrédités pour les autres branches de la science, que la science laisse, sur ces questions, le champ libre à toutes les conjectures. Aussi le public, à l'aspect de ce panache gigantesque que les comètes semblent porter avec elles, et qu'on ne lui explique pas, le public, voire même des investigateurs distingués, se dit-il qu'il lui faudrait des vitesses inimaginables pour suivre la comète dans son mouvement; car on ne doute pas qu'il ne fasse corps avec elle comme le sabre qu'on tient à la main et qu'on brandit en l'air. On en conclut, comme Cardan il y a trois siècles, et bien d'autres après lui, même de nos jours, que cet appendice ne saurait être matériel, mais un simple jeu de lumière dû aux rayons du Soleil traversant la tête de la comète et excitant derrière elle un milieu plus ou moins éthéré.

Il y a deux siècles que ces fantaisies auraient dû disparaître avec l'erreur qui semble la motiver. Voici ce que disait le géomètre Hooke, contemporain et parfois émule de Newton : ..... *Il est arrivé, ainsi, que la plupart de ceux qui ont traité particulièrement des comètes ont expliqué leurs queues, non par des matières issues de la tête, mais par un certain concours des rayons solaires qui traversent la tête et s'y réfractent... Mais, en examinant ce qui doit se passer ainsi, suivant eux, par voie de réflexion ou de réfraction, on reconnaît aisément que les résultats ne sont nullement d'accord avec les phénomènes, et que cette explication ne saurait satisfaire un investigateur sérieux.*

Et voici la construction de Newton : Suivent des développements fort longs que nous ne pouvons insérer ici. M. Faye renvoie ensuite à ses publications antérieures sur les comètes.

— Sur la représentation d'un nombre ou d'une forme quadratique par une autre forme quadratique; par M. C. Jordan.

— Sur une modification de la lampe électrique; par M. Jamin. — « Aussitôt qu'il eut découvert l'arc électrique, Davy le plaça dans le vide et reconnut : 1° que sa longueur est augmentée; 2° que les charbons ne s'usent plus. Depuis cette époque, diverses personnes ont essayé d'enfermer leurs appareils dans l'air confiné, mais jamais, à ma connaissance, dans des vases hermétiquement clos, ni au milieu de gaz sans action sur les charbons rougis. Cela tenait sans doute aux difficultés de l'expérience, à cause de la dimension des régulateurs. La lampe que j'ai fait connaître à l'Académie, pouvant être réduite à de très-petits volumes, peut être placée dans le vide, soit dans des gaz inertes, au milieu de globes entièrement fermés. Voici le résultat des expériences que j'ai exécutées sur ce point.

Parmi les gaz qui n'ont pas d'action sur les charbons, on peut citer l'azote, l'acétylène, l'oxyde de carbone, le gaz des marais et probablement le sulfure de carbone. La plupart des autres sont décomposés. Ainsi la vapeur d'eau donne l'oxyde de carbone et de l'acétylène, l'acide carbonique double son volume et se change en oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène et, en particulier, la vapeur de pétrole se décarburent, donnent naissance à des filaments de coke qui réunissent les pointes des charbons et font d'un appareil à arc un brûleur par incandescence.

L'air offre un intérêt particulier. On voit tout d'abord le vase se remplir de vapeurs rutilantes par la combinaison, sous l'influence électrique, de l'oxygène et de l'azote. Mais ce composé se détruit bientôt et le gaz redevient incolore; il est évident que l'acide hypoazotique, après avoir pris naissance sous l'influence électrique, est, à son tour, décom-

posé pour fournir de l'oxygène au charbon. Finalement, il ne reste que de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Pendant ce temps, l'arc électrique subit des modifications correspondantes. Tant qu'il y a des vapeurs rutilantes, il varie à la fois dans son intensité et dans sa couleur; on le voit monter et descendre le long des pointes. A mesure que le gaz se décolore, la flamme se fixe et change de teinte. Enfin, quand toutes les transformations chimiques sont accomplies, elle est réduite à un arc très-net, bien étalé, d'un bleu verdâtre sans mélange d'autres couleurs. Mais ce qu'il faut surtout remarquer, c'est qu'elle prend une fixité absolue, sans aucune défaillance dans son intensité, ni variation dans sa couleur ou sa position. Jamais, dans aucun cas, je n'ai remarqué une aussi complète fixité, qui entraîne nécessairement la même invariabilité dans l'éclat des pointes; je crois que cette circonstance est de la plus haute importance, en ce qu'elle nous affranchit des irrégularités qu'on rencontre dans tous les charbons.

Ce spectre est sillonné par une incroyable quantité de raies très-fines et presque régulières qui en constituent le tissu très-serré. En outre, il offre en ses diverses parties un éclat très-inégal. On y remarque quatre grands maxima qui naissent brusquement du côté le moins réfrangible par une ligne très-brillante, laquelle se répète ensuite à des distances égales en s'affaiblissant. Ces maxima sont dans le jaune vert, le vert, le bleu et le violet; ils restent seuls visibles quand la lumière diminue; on reconnaît alors le spectre de la flamme bleue de l'alcool ou du gaz, celui des gaz carburés traversés par l'étincelle de Ruhmkorff et enfin celui de la récente comète que M. Thollon venait justement d'étudier avec le même instrument : c'est le spectre électrique de la vapeur de charbon rendue incandescente sans brûler.

Les choses se passent autrement dans l'air : le charbon brûle, l'arc est rouge et l'on voit se succéder à intervalles irréguliers le spectre précédent et un autre qui est dû à la combustion et qui est tout à fait différent; il présente un splendide assemblage de raies éclatantes dues à la combustion des métaux que contient le charbon. Il est évident que dans un gaz inerte nous avons affaire à un phénomène simple, purement électrique, que l'arc est un courant, que nous pouvons le diriger et le maintenir invariablement aux pointes par des actions électromagnétiques : c'est pour cela que la lumière prend une si remarquable fixité. Dans l'air libre, au contraire, le phénomène est complexe. Il y a encore le courant que nous pouvons fixer, mais il y a aussi la combustion des charbons sur laquelle nous ne pouvons rien, qui varie d'un moment à l'autre par le défaut d'homogénéité des charbons et qui occasionne les oscillations qu'on reproche avec raison à la lumière électrique.

Si l'on opère dans l'air confiné, on commence par observer le spectre de combustion; aussitôt que les transformations chimiques commencent, le spectre électrique apparaît; on ne les voit pas tous deux en même temps : ils se succèdent et se remplacent alternativement; peu à peu les durées du premier diminuent : elles s'allongent pour le second, qui finit par persister.

Il est bien remarquable que, dans les deux cas, l'arc soit caractérisé par des spectres si dissemblables et que les oscillations de la lumière ne soient que l'indice du passage d'un spectre à l'autre.

Ce qui doit nous intéresser encore davantage, c'est que les charbons cessant de brûler cessent aussi de s'user. Quand on opère dans l'air avec un courant moyen, on dépense environ $0^m.16$ de bougie par heure, et, comme il y a cinq bougies de $0^m.32$ par lampe, c'est une durée de dix heures, soit une nuit. Dans l'appareil fermé, à mesure que le gaz se transforme, l'usure décroît rapidement et se réduit jusqu'à $0^m.002$ environ par heure. Chaque bougie dure cent soixante heures, chaque lampe huit cents heures ou quatre-vingts nuits de dix heures. On peut dire que la lampe électrique devient perpétuelle, qu'il suffira de remplacer les charbons quand il faudra la nettoyer, que la dépense des charbons est presque annulée, que leur qualité devient indifférente, que les soins journaliers sont supprimés et que la lumière acquiert une fixité jusqu'à présent inconnue; il

faut ajouter que, par ses qualités antérieures, la lampe s'allume spontanément aussitôt que le courant est fermé.

Dans la pratique, il faut réduire autant qu'on le peut les dimensions du globe de verre qui contient le brûleur, empêcher avec le plus grand soin l'air extérieur d'entrer pendant les refroidissements, tout en permettant au gaz intérieur de s'échapper pendant la fonction, ce à quoi on parvient au moyen d'une soupape. Quant aux dispositions de ces globes, on peut les varier à l'infini; celles que nous avons adoptées sont très-simples. Tout est soutenu par un plateau métallique; un anneau fixé sur son contour avec des vis maintient un anneau de caoutchouc qui se replie sur la cloche et la soutient par la pression, s'élargit et laisse échapper l'air; pendant le refroidissement, il serre la cloche et la ferme. »

— Recherches sur l'acide perchlorique; par M. Berthelot. — Ce beau travail de l'auteur fait connaître des faits chimiques nouveaux et montre dans l'acide perchlorique un corps des plus curieux à connaître. Un long résumé de cette étude est à faire et ne peut entrer dans ce compte-rendu.

— Les voyages de Moncatch-Apé, annotés par M. A. de Quatrefages.

— Sur les premières observations météorologiques, topographiques et hydrographiques faites sur la ligne du canal interocéanique de Panama. Note de M. de Lesseps.

— Note relative à la restitution de la trière athénienne; par M. le contre-amiral Serre.

— Sur l'application des moteurs électriques et des piles secondaires de M. G. Planté à la direction des aérostats. Note de M. G. Tissandier. — « M. Dumas présente, avec de longs détails, cette Note de l'auteur. M. Gaston Tissandier a fait fonctionner devant l'Académie le moteur qui lui a servi à imprimer un mouvement de translation à un petit aérostat allongé de $3^{m}.50$ de longueur sur $1^{m}.30$ de diamètre au milieu. Ce moteur dynamo-électrique, construit par M. Trouvé, pèse 220 grammes; il actionne des hélices de 40 ou 60 centimètres de diamètre selon la vitesse que l'on veut obtenir; le générateur électrique est formé de piles secondaires de M. Planté. Avec deux couples secondaires montés en tension et pesant 500 grammes chacun, M. Tissandier a pu faire marcher son petit aérostat dans un air calme avec une vitesse de 3 mètres à la seconde. Les expériences ont été exécutées au Conservatoire des Arts et Métiers. Elles seront répétées publiquement à l'exposition d'électricité. La communication de M. Tissandier a été accueillie avec beaucoup d'intérêt; nul doute qu'elle ne soit le point de départ de constructions plus importantes.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Le premier volume des Œuvres de J. Steines; 2° le premier volume des Œuvres de Jacobi; 3° un volume de M. Le Roy, sous le titre: *La constitution essentielle de l'humanité.*

— Éléments et éphémérides de la comète *c* 1881 (Schæberle). Note de M. G. Bigourdan, présentée par M. Mouchez.

— Observations spectroscopiques sur les comètes *c* et *b* 1881. Note de M. L. Thollon, présentée par M. Mouchez.

— Longueurs d'ondes des bandes spectrales données par les composés du carbone. Note de M. Thollon, présentée par M. Jamin.

— Sur les spectres des comètes Cruls et Schæberle. Note du P. Tacchini.

— De la constitution des comètes. Note de M. Prazmowski. — « En résumé, il nous paraît que les comètes sont formées d'une partie condensée, qui est le noyau, entourée d'une atmosphère gazeuse incandescente, qui réfléchit en même temps la lumière solaire, et, enfin, d'un essaim de matières désagrégées n'obéissant pas à l'attraction cométaire et cheminant de conserve sous la seule attraction universelle. »

— Sur la théorie des formes trilinéaires. Note de M. C. Le Page, présentée par M. Hermite.

— Théorie de la dissociation. Influence de la pression; par M. G. Lemoine. — « Influence de la pression sur la dissociation, d'après la théorie et d'après l'expérience. — D'après la théorie, et quoique nous prenions ici une seule formule, l'influence de la pression peut être toute différente suivant que l'intervalle moléculaire est ou non comparable au rayon d'activité chimique; seulement, à des pressions suffisamment faibles, dont la limite dépendra de l'énergie des affinités, la loi devra se rapprocher de celle que donne $\beta = 1$. La limite ne serait indépendante de la pression que pour $\beta = 1/2$.

D'après l'expérience, on trouve pour β, en appliquant la formule :

Combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique....................	de 1.2 à 1.1
Transformation allotropique de la vapeur d'iode à 1250 et à 900 degrés.......	1.0 environ.
Acide iodhydrique à 350 degrés..	0.80
Acide iodhydrique à 440 degrés..	de 0.55 à 0.60

Pour l'acide iodhydrique, la diminution de pression favorise la dissociation, mais dans des proportions assez restreintes : à 440 degrés, entre $4^{atm}.5$ et $0^{atm}.95$, la limite passe tout au plus de 0.25 à 0.30 (M. G. Lemoine).

Pour la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique (M. Friedel), entre $1^{atm}.45$ et $0^{atm}.87$, les variations sont beaucoup plus considérables, mais les gaz sont très-près de leur liquéfaction.

Pour la transformation allotropique de l'iode de 1250 degrés à 440 degrés (MM. Crafts et F. Meier), l'influence de la pression est considérable.

Dès 1862, M. Berthelot avait montré que, dans l'éthérification des systèmes *gazeux*, la limite change avec la pression.

Tous ces phénomènes d'équilibres chimiques dépendent donc de la *distance intermoléculaire*; or, pour qu'elle soit seulement trois fois plus petite, il faut une pression vingt-sept fois plus grande. Une étude complète exigerait donc des variations de pression considérables; malheureusement, quand la pression dimiuue, l'équilibre se produit avec une telle lenteur, qu'il est très-difficile de déterminer la limite.

Néanmoins, les expériences que je viens de rappeler indiquent que, dans *la période de dissociation, l'action physique d'un abaissement de pression peut produire un effet chimique de décomposition des corps gazeux.*

M. H. Sainte-Claire Deville attachait à cette question une telle importance, qu'il comptait déterminer la température de combustion des gaz dans des appareils où l'observateur lui-même aurait été à une pression supérieure à celle de l'atmosphère (1).

— Chaleur de formation des explosifs; données numériques. Note de MM. Sarrau et Vieille, présentée par M. Berthelot.

— Oxycyanures de plomb, de cadmium, de mercure. Note de M. Joannis, présentée par M. Berthelot.

— Sur les chaleurs de combustion de l'heptane et de l'hexahydrotoluène. Note de M. W. Longuinine, présentée par M. Berthelot.

— Industrie de la magnésie. Troisième Note de M. Th. Schlœsing. — Voir plus haut les trois Notes réunies.

— Dosage de l'acide salicylique dans les substances alimentaires, au moyen de la colorimétrie. Note de MM. H. Pellet et S. de Grobert. — « Il a été reconnu que les procédés de dosage de l'acide salicylique, fondés sur le titrage acidimétrique du résidu fourni par l'évaporation de l'éther ayant servi au traitement des liquides salicylés, donnent des résultats exagérés, par suite de la solubilité, dans ce réactif, de divers acides. Nous avons reconnu, de plus, qu'en substituant la benzine à l'éther, on avait des pertes plus ou moins considérables d'acide salicylique volatilisé, pendant les évaporations successives d'eau et de benzine. Ces pertes peuvent atteindre 89 pour 100 de l'acide ajouté.

La méthode de dosage par la colorimétrie, déjà appliquée dans ce but par M. Rémont,

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LXVII, p. 1093 et 1095.

nous a paru donner des résultats très-exacts; mais notre procédé diffère en plusieurs points, et nous croyons devoir le soumettre à l'Académie.

1° On prépare une série de huit tubes à essai, de $0^m.20$ à $0^m.22$ de hauteur, et de $0^m.015$ à $0^m.018$ de diamètre, dans lesquels on met successivement 1 centimètre cube; $0^{cc}.75$; $0^{cc}.5$; $0^{cc}.4$; $0^{cc}.3$; $0^{cc}.2$; $0^{cc}.1$; $0^{cc}.05$ d'une solution d'acide salicylique à 1 gramme par litre.

2° On complète le volume de 10 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

3° On ajoute 3 gouttes de perchlorure de fer très-étendu (1005 à 1010 de densité) pour le premier tube; deux gouttes pour le deuxième et le troisième; pour les autres, 1 goutte suffit. Pour le dernier même, on n'a qu'à toucher légèrement la paroi intérieure du tube avec l'extrémité de la pipette effilée contenant le perchlorure de fer. *Un excès de sel de fer modifie considérablement la teinte produite.*

4° On prend ensuite 100 centimètres cubes de vin, par exemple, auxquels on ajoute 100 centimètres cubes d'éther et 5 gouttes d'acide sulfurique à 30° Baumé pour déplacer l'acide salicylique de ses combinaisons, malgré l'acidité. Agiter, laisser reposer, décanter l'éther surnageant soit avec une pipette, soit à l'aide d'un petit appareil à poire en caoutchouc, ce qui évite l'absorption de vapeurs d'éther. Si la séparation des deux couches n'est pas nette, ajouter un peu d'alcool. On renouvelle ainsi encore deux fois l'opération du traitement.

5° L'éther décanté est distillé rapidement au bain-marie.

6° Le résidu est transvasé dans une capsule de porcelaine de $0^m.06$ à $0^m.08$ de diamètre. On lave le ballon avec quelques centimètres cubes d'éther, et l'on met le tout quelques instants au-dessus d'une étuve (35 à 50 degrés) pour chasser la plus grande partie de l'éther.

7° Ajouter au maximum $1^{cc}.5$ d'une solution de soude caustique dont 10 centimètres cubes = $0^{gr}.4$ NaO. Cette quantité est capable de saturer environ $0^{gr}.2$ d'acide salicylique, soit 2 grammes par litre de la substance à analyser, quantité qui n'est pas utilisée ordinairement. Si le résidu, malgré cette addition de soude, est encore acide, c'est surtout à l'acide acétique qu'est due cette acidité. Par l'évaporation à sec, au bain-marie, cet excès d'acide est éliminé et l'acide salicylique est retenu à l'état de salicylate, car l'acide salicylique déplace l'acide acétique de ses combinaisons.

D'un autre côté, il est inutile de saturer une plus grande quantité d'acide acétique, qui, du reste, ultérieurement, nuirait à la netteté de la coloration violette.

Il est bien entendu que, si l'acidité du résidu est faible, on ne met que 2, 3 ou 4 gouttes de soude caustique.

8° Le résidu de cette deuxième évaporation à sec est additionné de 5 gouttes d'acide sulfurique à 30° Baumé; puis on verse 20 centimètres cubes de benzine.

9° On fait passer le tout dans un tube à essai; on agite et on filtre la benzine.

10° Prendre 10 centimètres cubes de benzine filtrée et les placer dans un tube à essai, de même dimension que ceux qui renferment les colorations types.

11° Ajouter 10 centimètres cubes d'eau distillée et 1 ou 2 gouttes de perchlorure étendu; agiter à plusieurs reprises. Tout l'acide salicylique, s'il y en a, passe dans la partie inférieure du liquide et y détermine la coloration violette.

On compare la teinte obtenue avec l'un des tubes témoins; si elle est exactement celle de l'un des tubes, le calcul est simple.

Exemple. — Admettons que la coloration corresponde au tube 4 dont 10 centimètres cubes = $0^{gr}.0004$ d'acide salicylique. On a donc également $0^{gr}.0004$ d'acide salicylique dans les 10 centimètres cubes de liquide provenant des 10 centimètres cubes de benzine, soit $0^{gr}.0008$ pour les 20 centimètres cubes de benzine ou pour 100 de vin. Par litre, on aurait donc $0^{gr}.008$ d'acide salicylique.

Si la coloration est intermédiaire entre le 1 et le 2, par exemple, on étend d'eau distillée

jusqu'à ce que l'on obtienne exactement la coloration du 2; on note le volume ajouté; le calcul est encore très-simple.

En ajoutant des quantités diverses d'acide salicylique à des vins, nous avons reconnu qu'en moyenne on ne retrouvait que 93 pour 100, par suite de pertes inévitables. Le résultat doit donc être divisé par 0.93. Pour éviter cette opération, on n'a qu'à remplacer la solution normale d'acide salicylique à 1 gramme par une autre à 0gr.93, ce qui tiendra compte des pertes.

Sur deux échantillons de vin acidifiés par l'acide acétique et salicylés à des doses diverses et inconnues de nous, nous avons trouvé, par litre :

	Acide salicylique.	
	Retrouvé.	Ajouté.
I....................	0.085	0.084
II....................	0.123	0.126

On ne peut être plus exact.

Le dernier tube coloré de notre série permet de reconnaître et de doser 0gr.005 par kilogramme de matière, ou $^5/_{1000000}$, avec une exactitude suffisante. »

— Sur la matière sucrée contenue dans la graine du *soja hispida*. Note de M. A. Levallois. — Cette substance paraît être une matière sucrée distincte; elle présente de l'analogie avec le sucre de canne par quelques-unes de ses propriétés, mais elle s'en écarte par la production d'acide mucique, ce qui la rapproche du mélitose.

— Contribution à l'étude de la transmission de la tuberculose. Infection par les jus de viandes chauffées. Note de M. H. Toussaint, présentée par M. Bouley. — « Ces faits sont significatifs; ils démontent avec évidence le danger des viandes crues et du jus de muscle à peine chauffé que l'on donne aux enfants et aux personnes débiles. L'infection se fait aussi facilement par l'ingestion que par l'inoculation. Il est même plus vrai de dire que la maladie inoculée par l'appareil digestif marche avec une plus grande rapidité, car tous les ganglions intestinaux peuvent être attaqués en même temps, ce qui implique que les points d'inoculation sont plus nombreux que dans la piqûre simple à la peau.

C'est généralement la viande du bœuf et de la vache qui est employée à faire le jus de viande; or, beaucoup de ces animaux sont tuberculeux, et, lorsqu'on rencontre dans le poumon des granulations grises, on peut affirmer que l'infection est complète. Cependant, dans les abattoirs, on ne refuse guère que les animaux dont le poumon est entièrement malade. J'ai vu, plusieurs fois, des poumons renfermant jusqu'à 35 kilogrammes et même 40 kilogrammes de matière tuberculeuse provenant de vaches dont la viande avait été mise en vente. »

— Les injections de virus rabique dans le torrent circulatoire ne provoquent pas l'éclosion de la rage et semblent conférer l'immunité. La rage peut être transmise par l'ingestion de la matière rabique. Note de M. V. Galtier, présentée par M. Bouley. — « Les conclusions qui se dégagent des expériences de l'auteur sont les suivantes :

1° Les injections de virus rabique dans les veines du mouton ne font pas apparaître la rage et semblent conférer l'immunité.

2° La rage peut être transmise par l'injection de la matière rabique; et, bien que le lieu où se fait l'inoculation en pareil cas n'ait pas encore été déterminé, il n'en est pas moins démontré qu'il y a danger de contracter la maladie pour toute personne et pour tout animal qui, en quelque circonstance que ce soit, vient à introduire du virus rabique dans les voies digestives.

J'entreprends la vérification de la donnée de l'immunité par l'injection intra-veineuse, en expérimentant *sur le chien*, et je suis en voie de m'assurer si l'injection intra-veineuse du virus, *pratiquée le lendemain ou le surlendemain d'une morsure ou d'une inoculation rabique, peut encore préserver de la rage.* »

— L'hémalopée et les fonctions du pourpre visuel. Note de M. Parinaud, présentée par M. Vulpian.

— Sur les applications des moteurs électriques. Note de M. G. Trouvé, présentée par M. Th. du Moncel.

Séance du 8 août. — Sur la chaleur de formation du perchlorate de potasse; par MM. Berthelot et Vieille.

— Chaleurs spécifiques et chaleurs de dilution de l'acide perchlorique; par M. Berthelot.

— Note relative à la communication de M. Toussaint, sur l'infection produite par des jus de viandes chauffées; par M. Chevreul. — « Depuis la dernière séance, j'ai lu la Note de M. Toussaint insérée aux *Comptes-rendus*, et cette lecture m'a donné trop à penser pour que ce que je pourrais dire à cette occasion eût quelque utilité. Ce travail m'apprend que les jus des viandes examinés par M. Toussaint, exposés dix minutes dans un bain-marie, à une température de 55 degrés à 58 degrés, ont donné la *tuberculose* à quatre porcs et quatre lapins.

Mais *ce fait* suffit-il pour *démontrer* absolument l'insuffisance de la *cuisson* lorsqu'il s'agit de déduire l'infection de jus de viandes soumis à l'expérience? C'est ce que je ne peux admettre, d'après l'ensemble de mes recherches sur *l'analyse organique immédiate* et de mes expériences sur la *cuisson;* dès lors je me trouve dans la nécessité d'exposer un ensemble de travaux qui me paraissent ignorés aujourd'hui, afin d'insister d'une manière toute particulière sur la *cuisson de l'albumine* en particulier, et en général sur celle des *viandes et des légumes.* Ces motifs me déterminent à reprendre ce sujet au *point de vue* de l'application de l'analyse chimique immédiate à la constitution matérielle des êtres vivants.

En ce moment, je demande à l'Académie qu'elle veuille me permettre d'ajourner ce travail à l'époque où j'aurai terminé mes recherches sur la vision des couleurs, recherches dont l'origine remonte à 1826, et qui m'ont donné la conviction qu'un certain nombre de *contemporains* (ses contemporains! mais il les a tous enterrés les uns après les autres) croient que mes publications sur la vision sont de pures spéculations dénuées de toute expérience. »

« Chevreul (Michel-Eugène), chimiste français, membre de l'Institut, né à Angers, le 31 août 1786, est fils d'un médecin distingué. Il avait dix-sept ans lorsqu'il vint à Paris et entra comme manipulateur dans la fabrique de produits chimiques de Vauquelin, qui le chargea de la direction de son laboratoire, etc., etc. » (Extrait de la *Biographie de Vapereau.*) M. Chevreul aura donc, le 31 août de cette année, lorsque paraîtra ce numéro, quatre-vingt-quinze ans accomplis et entrera dans sa quatre-vingt-seizième année.

— Recherches sur les chlorures anhydres de gallium; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Les étalons de poids et mesures de l'Observatoire et les appareils qui ont servi à les construire; leur origine, leur histoire et leur état actuel. (Deuxième partie.) Note de M. C. Wolf. — « Bien que quatre-vingts ans seulement nous séparent de l'époque de l'établissement du système métrique, l'origine et l'histoire de nos étalons sont entourées d'obscurités telles, que bien souvent des doutes se sont élevés sur la date de construction de ces étalons et l'authenticité des appareils que nous croyons avoir servi à cette construction. J'ai essayé de débrouiller cette histoire, et je crois être parvenu à établir, sur des documents certains et des caractères indiscutables, les véritables dates de fabrication des diverses pièces de notre collection. »

Suit une énumération intéressante que nous passons. M. C. Wolf ajoute :

« Il manquait à la collection de l'Observatoire les balances qui ont servi à toutes les pesées du cylindre dans l'air et dans l'eau et à l'étalonnage des kilogrammes. Cette lacune vient d'être comblée par la générosité de M. Fortin-Hermann, qui a conservé avec un soin pieux les balances de son illustre aïeul, et qui a bien voulu, à ma demande, en faire don à l'Observatoire. »

— M. Tresca présente, au sujet de la Note de M. Wolf, les observations suivantes :

« Parmi les quatre mètres que mentionne la Note de M. Wolf, nous n'en connaissons avec certitude que trois : celui des Archives, celui du Conservatoire et celui de l'Observatoire. Je puis peut-être fournir quelques renseignements sur le quatrième, notre con-

frère M. Lalanne m'ayant communiqué récemment un mètre en platine, provenant de de Prony et appartenant à l'École des ponts et chaussées. Ce mètre est de même format que les trois autres; les faces terminales sont travaillées de la même façon, et il provient manifestement, comme métal, de la fabrication de Jeanetty, avec les mêmes défauts d'homogénéité. J'ajouterai qu'il porte, sur une de ses faces, comme un essai d'empreinte du poinçon de la Commission officielle, poinçon formé d'une ellipse dont les trois quarts de la surface sont couverts de hachures, le quatrième quart, resté lisse, portant le chiffre 10 000 000, rapport de l'arc du méridien à la longueur du mètre. Les grandes faces de cette règle n'ont cependant pas été aussi soigneusement planées, je ne dirai pas polies, que celles des trois autres mètres; les extrémités ne sont pas non plus dans un parfait état de conservation.

Notre confrère m'a communiqué, en même temps, un mètre à bouts et à traits, provenant également de de Prony, dont je me propose de faire connaître la valeur par rapport au mètre des Archives, aussitôt que la comparaison aura été faite. L'identité du platine de cette règle avec celui de Jeanetty ne s'impose peut-être pas tout à fait avec la même évidence que pour la règle précédente; mais son authenticité, comme premier mètre à traits, en fait, sans contredit, une curiosité scientifique des plus précieuses. »

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume publié par M. E. Maindron, sous le titre: *Les fondations de prix à l'Académie des sciences. Les lauréats de l'Académie de 1714 à 1880.*

Plus deux opuscules fort intéressants de M. G. Govi

— Sur les fonctions fuchsiennes. Note de M. H. Poincaré.

— Sur l'imitation, par la voie hydrodynamique, des actions électriques et magnétiques. Note de M. C.-A. Bjerknes.

— Sur la compressibilité de l'acide carbonique et de l'air sous faible pression et à température élevée. Note de M. E.-H. Amagat.

— Note sur l'action de l'oxygène sur le mercure (à la température ordinaire); par M. E.-H. Amagat. — « J'ai présenté, il y a peu de temps, une Note relative à l'action de l'oxygène sur le mercure, dans laquelle je montrais que, contrairement à l'opinion généralement admise, ces deux corps parfaitement purs et secs sont sans action l'un sur l'autre, ou tout au moins pendant un temps assez long; depuis lors, j'ai varié les expériences et je suis toujours arrivé au même résultat.

— Sur le chauffage des wagons, voitures, etc., au moyen de l'acétate de soude cristallisé. Note de M. A. Ancelin, présentée par M. Dumas. — Ce procédé est basé sur ce fait que tout corps qui passe de l'état liquide à l'état solide abandonne sa chaleur latente de fusion.

M. Ancelin enferme de l'acétade de soude cristallisé dans un vase métallique, puis il chauffe le vase à une température de 80 degrés environ. Abandonné ensuite à lui-même, l'appareil se refroidit peu à peu jusqu'à 59 degrés; l'acétate de soude commence alors à se solidifier et dégage sa chaleur latente. Tant que dure la solidification, le vase reste à la même température. Des bouillottes échauffées de la sorte peuvent rester chaudes pendant un temps quatre fois plus long [que par l'emploi de l'eau, vingt à vingt-deux heures environ.

Nous allons maintenant publier la Note même de l'auteur *in extenso*.

« L'eau, en raison de sa grande capacité calorifique, était jusqu'à présent le plus grand réservoir de chaleur utilisé; mais, si l'on emploie certains corps fusibles, et notamment l'acétate de soude $C^4H^3O^3NaO + 6HO$, on peut emmagasiner, grâce à la chaleur latente de fusion, une quantité de chaleur beaucoup plus considérable que dans un même volume d'eau, sans augmenter la température du corps employé.

L'acétate de soude contient environ quatre fois autant de chaleur utile qu'un même volume d'eau. Il éprouve la fusion aqueuse vers 59 degrés; la chaleur de fusion nécessaire à ce changement d'état est d'environ 94 calories, d'après la formule de Person:

$$l = (160 + t)(C - c).$$

$t = 59$ degrés.
C (chaleur spécifique à l'état liquide) = 0.75.
c (chaleur spécifique à l'état solide) = 0.32.

Une chaufferette de 11 litres contient environ 15 kilogrammes d'acétate; en supposant sa température initiale de 80 degrés, température maxima des chaufferettes à eau, lors de leur mise dans les wagons, elle dégagera :

Chaleur sensible de 80 à 60 degrés.........	225 calories.
Chaleur latente............................	1410 —
Chaleur sensible de 60 à 40 degrés.........	96 —
Total............	1731 calories.

La même chaufferette remplie d'eau dégagera, de 80 à 40 degrés, 440 calories; l'acétate donnera donc environ quatre fois autant de chaleur que l'eau. La pratique confirme largement ces données théoriques.

La température extérieure de la chaufferette descend, parallèlement à celle des chaufferettes à eau, jusqu'à 54 degrés environ, température correspondant au point de solidification de 59 degrés à l'intérieur; elle reste plusieurs heures à peu près stationnaire, puis descend de 2 ou 3 degrés à l'heure, jusqu'à 40 degrés, de telle façon que la durée du chauffage est au moins quatre fois celle du chauffage à l'eau. Les changements de chaufferettes, qui ont lieu sur les chemins de fer toutes les deux heures et demie environ, ne seraient plus nécessaires que toutes les dix heures. Donc, économie des trois quarts de la main-d'œuvre et moins de dérangements pour les voyageurs.

Avec ce mode de chauffage, il y aura économie notable de combustible; en effet, la température des chaufferettes retirées des wagons et laissées au dehors atteint rapidement la température ambiante, et leur température moyenne ne doit pas dépasser ni même atteindre 10 degrés. Pour les remettre en service, il faut les réchauffer jusqu'à 90 degrés environ et emmagasiner, pour chaque chaufferette de 11 litres renouvelée quatre fois, $80 \times 11 \times 4 = 3520$ calories. Ces chaufferettes ayant au maximum 80 degrés lors de leur mise dans les wagons, on utilisera $40 \times 11 \times 4 = 1760$ calories, soit 50 pour 100 de la chaleur emmagasinée.

Pour une chaufferette contenant 15 kilogrammes d'acétate, refroidie aussi à 10 degrés et réchauffée à 90 degrés, il faudra emmagasiner :

De 10 à 40 degrés...........	$30 \times 0.32 \times 15$, soit	144 calories.
De 40 à 60 —	$20 \times 0.32 \times 15$, soit	96 —
Chaleur de fusion..................................		1410 —
De 60 à 90 degrés...........	$30 \times 0.75 \times 15$, soit	337 —
	Total..........	1987 calories.

sur lesquelles ne seront pas utilisées :

De 10 à 40 degrés....................................	144 calories.
De 90 à 80 —	112 —
Total..........	256 calories.

Le chauffage par l'eau exige donc que l'on emmagasine 3520 calories, tandis que le chauffage par l'acétate ne demande que 1987 calories. Il y a, de plus, économie par ce fait, que les 1987 calories emmagasinées dans l'acétate le sont en une seule fois, tandis que l'accumulation des 3520 calories dans l'eau se fait en quatre opérations.

Le remplissage des chaufferettes se fait une fois pour toutes, en prenant certaines précautions simples, mais nécessaires, qui ont pour but d'éviter la surfusion; les bouchons doivent être soudés, et les chaufferettes solides et parfaitement étanches, pour éviter toute perte d'acétate et toute rentrée d'eau lors du réchauffage, qui se fait dans l'eau bouillante. L'acétate étant un corps essentiellement stable, sa durée doit être pour ainsi dire indéfinie.

Des essais ont été faits en France, aux chemins de fer de l'Ouest et de l'État. L'hiver prochain, le nombre de chaufferettes en réserve sera notablement augmenté. Un traité a aussi été passé avec la Compagnie royale des chemins de fer portugais, et très-vraisemblablement le système va être adopté par les chemins de fer de la haute Italie. Des essais ont été faits également au chemin de fer du Nord de l'Espagne, et, en Angleterre, sur la London and North Western railway Company. »

— Recherches sur les conditions de fabrication des aimants; par M. G. Trouvé.

— Dissociation; comparaison des formules à l'expérience; par M. G. Lemoine.

— Action de l'acide sulfurique sur l'amylène bromé. Note de M. G. Bouchardat, présentée par M. Chatin.

— Sur une solution de densité 3.28, propre à l'analyse immédiate des roches. Note de M. D. Klein, présentée par M. Fouqué. — Les poids spécifiques de la plupart des minéraux étant compris entre 2.2 et 3.3, il en résulte qu'on peut séparer ces minéraux les uns des autres en les plongeant dans des solutions sans action chimique sur eux, et dont le poids spécifique est susceptible de varier dans les mêmes limites.

L'étude d'un nouveau genre de sels, que nous croyons être le premier à avoir signalés, les tungstoborates, nous a donné des résultats qui nous ont paru être intéressants au point de vue de leur application à l'analyse immédiate des roches.

A l'exception des solutions du tungstoborate de potassium et de baryum, les solutions de ces sels ont des densités très-considérables. La solution de tungstoborate de cadmium entre autres préférable pour l'emploi à cause de sa transparence et de sa faible couleur jaune, a une densité de 3.281, sinon saturée, du moins très-voisine de son point de saturation. Ce sel est soluble dans moins de 10 pour 100 de son poids d'eau.

— Infection tuberculeuse par les liquides de sécrétion et la sérosité des pustules de vaccin; par M. H. Toussaint.

Les expériences de l'auteur ayant été faites sur des lapins, M. Vulpian croit qu'il ne faut accepter que sous toutes réserves les conclusions que M. Toussaint a tirées de ses recherches. « On sait que, chez le lapin, dit-il, on a pu déterminer la tuberculose expérimentale dans des conditions très-diverses, et en particulier sans introduction d'une matière animale quelconque dans l'organisme de cet animal. »

— M. Duboué rappelle ses recherches sur la rage et se félicite qu'elles aient reçu la consécration de M. Pasteur dans ses dernières expériences d'inoculation avec le cerveau.

Séance du 16 août. — Sur les apparences cométaires; par M. J. Jamin. — « La question des comètes préoccupe aujourd'hui tous les savants, et, M. Faye ayant engagé les physiciens à s'en occuper, je me décide à entrer dans le débat, non point pour présenter une hypothèse nouvelle, mais, au contraire, pour combattre celle qu'il a imaginée ......

Je ne crois pas que sa théorie suffise pour expliquer les apparences cométaires. Je crois, au contraire, que l'électricité y intervient pour une large part. Revenons d'abord aux phénomènes terrestres.

C'est un fait avéré qu'il y a des quantités considérables d'électricité dans les hauteurs atmosphériques, et qu'elle croît à mesure qu'on s'élève davantage; on admet généralement qu'elles résultent des mouvements atmosphériques, qu'elles se développent par l'évaporation à l'anneau d'aspiration, qu'elles sont en mouvement depuis cet anneau jusqu'aux pôles sous la forme de deux courants dans l'air raréfié qu'elles illuminent. Vers le soleil, c'est la lumière zodiacale, invisible au voisinage de cet astre, mais s'étendant jusqu'à une distance assez grande pour être aperçue, surtout vers l'équateur; près des pôles, ce sont les aurores boréales que nous voyons obliquement et qui nous paraissent plus lumineuses qu'au zénith, parce qu'elles ont une plus grande épaisseur et qu'elles se concentrent.

Sur une comète, l'échauffement se fait au point de concours des alizés, en face du soleil; mais des actions électriques analogues doivent se manifester, éclairer la tête et y produire ces apparences d'effluves qui se succèdent comme les stratifications dans un

tube de Geissler, fuir avec les contre-alizés à l'opposé pour illuminer la queue, et se prolonger au loin comme les rayons lumineux dans les appareils de M. Crookes. La queue contiendrait sans doute de la matière, mais à un très-grand degré de raréfaction, et serait rendue visible à la fois par l'éclairement solaire et par le courant électrique.

M. Flammarion aurait donc raison d'attribuer ces lueurs à l'électricité; d'autre part, l'observation de M. Berthelot serait justifiée et le développement de cette électricité serait dû aux phénomènes d'évaporation et de mouvement dont l'atmosphère est le siége. Insistons sur ce point.

L'étude récente du spectre des comètes a démontré, sans qu'une contestation soit possible, que l'aurore intérieure et la queue contiennent des gaz carburés, émettant une lumière propre. Or, ils ne peuvent être lumineux que de deux manières, par combustion ou par une effluve électrique. S'ils étaient en combustion, il faudrait expliquer comment ils prennent feu, comment ils continuent indéfiniment de brûler, ce qui paraît difficile. Dans ce cas, tous les matériaux dont la comète est composée seraient portés au rouge, et le spectre contiendrait les raies spectrales lumineuses des métaux, comme on les voit dans l'arc électrique brûlant au milieu de l'air. Rien de cela ne se produit : la lumière est absolument celle de l'arc quand la vapeur de carbone est transportée sans se brûler dans des gaz inertes; pas plus que cet arc, elle ne montre les bandes brillantes des métaux. Ce n'est donc point à un incendie qu'il faut demander la cause de cette lumière propre, mais à une illumination par les courants.

Je crois donc que le soleil détermine dans les atmosphères cométaires des courants gazeux analogues aux alizés et aux contre-alizés terrestres, que cette circulation produit vers le soleil des effluves sorties de la tête du noyau et transporte à l'opposé les matières qui sont à l'extérieur, ce qui fait sur celles-ci le même effet qu'une force répulsive émanée du soleil, force qui n'a aucune raison d'être. Je crois, en outre, que cette circulation s'accompagne d'un mouvement électrique qui illumine les gaz, soit vers la tête, soit vers la queue, et qui les rend visibles pour nous malgré la faiblesse de leur densité, et précisément à cause de cette faiblesse même. »

— Recherches sur les chlorures anhydres de gallium ; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Remarques sur les effets singuliers d'un coup de vent du sud-ouest; par M. G.-A. Hirn.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées, la livraison d'octobre du Bulletin du prince Boncompagni. Quatre lignes d'annonce. Les beaux temps sont passés où M. Schull remplissait deux pages du *Compte-rendu* à cette publication italienne.

— Les alcamines. Note de M. A. Ladenburg, présentée par M. Wurtz. — « L'étude de la tropine, que je poursuis toujours, m'a conduit à la supposition que cette base contient un groupe alcoolique OH et que ce groupe lui donne cette propriété exceptionnelle de former des alcaloïdes en la traitant par des acides en solution chlorhydrique. En effet, j'ai pu préparer par ce moyen les tropéines, parmi lesquelles se rangent l'atropine, l'homatropine, etc.

Maintenant j'ai trouvé une méthode de préparer toute une classe de bandes, possédant comme l'atropine la propriété de s'éthérifier en solution chlorhydrique, en donnant, comme la tropine, des éthers qui sont toujours des bases et se rapprochent par leurs propriétés et par leur composition des alcaloïdes naturels.

Ces bases nouvelles remplissent donc une fonction double, celle d'un alcool et d'une amine; c'est pourquoi je propose de les nommer *alcamines*, en donnant à leurs éthers basiques le nom d'*alcaméines*.

Les alcamines prennent naissance par l'action des chlorhydrines sur les amines secondaires, réaction qui n'a pas encore été étudiée, tandis que M. Wurtz a fait connaître les produits de l'action de l'ammoniaque, des bases primaires et tertiaires sur la chlorhydrine.

Les alcamines se forment avec une facilité extrême; ce sont des bases volatiles et nettement caractérisées.

J'ai préparé jusqu'à présent la piperéthylalcamine, $C^7H^{15}NO$; la triéthylalcamine, $C^6H^{15}NO$; la diallyléthylalcamine, $C^8H^{15}NO$; la dipiperallylalcamine, $C^{10}H^{23}N^2O$, et la piperpropylalcamine, $C^8H^{17}NO$.

Je ne donnerai ici qu'une description abrégée de leurs propriétés, en me réservant de faire leur histoire complète dans un Mémoire étendu. »

Nous publierons dans le *Moniteur scientifique* les Mémoires complets de l'auteur, sitôt que les *Annales de Liebig* nous les apporteront. Déjà, un premier est en mains.

— Sur la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique; par MM. V. ENGEL et J. VILLE. — Les données que l'on possède sur la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique à diverses pressions étant incomplètes et peu concordants, les auteurs ont repris l'étude de cette question. Sous la pression de 763 millimètres, à la température de 19°.5, 1 litre d'eau chargée d'acide carbonique dissout 25gr.79 de carbonate de magnésie; sous la pression de 9 atmosphères, à la température de 18°.7, 1 litre d'eau saturée d'acide carbonique dissout 56gr.59 du même carbonate de magnésie.

De légères variations de température, la pression restant constante, suffisent pour modifier d'une façon très-sensible la solubilité du carbonate de magnésie.

— Sur les cobaltamines. Note de M. PORUMBARU, présentée par M. Debray.

— De l'origine de l'œuf chez les hydraires. Note de M. A. DE VARENNE, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Du siège de la gustation chez les insectes diptères. Constitution anatomique et valeur physiologique de l'épipharynx et de l'hypopharynx; par MM. J. KUNCKEL et J. GAZAGNAIRE.

— Sur le parasitisme de la tuberculose. Note de M. H. TOUSSAINT, présentée par M. Bouley. L'étude attentive des liquides de l'économie, surtout lorsqu'elle est accompagnée des procédés de recherche préconisés par M. Pasteur, a déjà démontré la nature parasitaire de plusieurs maladies contagieuses. Je viens apporter aujourd'hui une nouvelle preuve à l'appui de cette doctrine. Il s'agit de la maladie la plus meurtrière de toutes celles qui sévissent sur l'espèce humaine, de la tuberculose.

Suivent de nombreuses expériences de l'auteur qui aurait inoculé la tuberculose à plusieurs animaux, mais ne serait pas parvenu à découvrir le microbe qu'il cherchait.

Nous croyons que M. H. Toussaint devrait laisser M. Pasteur faire ces recherches, car les siennes n'ont pas le caractère de précision nécessaire dans de pareils travaux.

— Les étoiles filantes du mois d'août 1881. Note de M. CHAPELAS. — L'observation, faite en 1880, nous donnait une diminution de 69.3 étoiles pour le nombre horaire moyen. L'observation faite cette année nous donne pour nombre horaire moyen 32.2 étoiles; c'est donc, sur 1880, une nouvelle diminution de 21.5 étoiles.

— Sur le rôle de Claude Jouffroy dans la découverte de la navigation à vapeur; par M. DE LESSEPS, au nom d'une Commission nommee dans la séance du 18 juillet dernier. O puissance de la femme! Mlle de Jouffroy, nous l'avions bien dit (voir numéro d'août, p. 728), a obtenu son rapport, et un magnifique rapport, et promptement, comme on le voit. Elle a, ce qu'elle voulait, l'approbation de l'Académie pour l'érection d'un monument à son grand-père. Voici la conclusion qui, en effet, a été votée par l'Académie :

« Par ces diverses considérations, votre Commission émet le vœu que la Mémoire de Claude de Jouffroy soit signalée à la reconnaissance nationale et que sa statue, conformément aux intentions de la municipalité de Besançon, soit élevée sur l'une des places de cette ville au moyen d'une souscription publique. »

Les conclusions de ce Rapport sont mises aux voix et adoptées... Et voilà ce que c'est!

ACADÉMIE DE MÉDECINE

SÉANCE DU 26 JUILLET

Sur le venin du Naja tripudians (*Cobra capello*) de l'Inde.

Par M. A. GAUTIER.

Je ne peux encore aujourd'hui faire l'histoire clinique des venins de serpents que j'ai étudiés. La matière me manque pour compléter cette étude. Mais des recherches sur les venins ayant été entreprises au *point de vue physiologique et thérapeutique* et communiqués ailleurs, je désire relater ce que je sais de ces redoutables substances, et établir, entre autres choses, que les venins agissent à la façon de corps chimiques et ressemblent, au point de vue de leur constitution, de leur composition et de leurs propriétés, aux matières dites extractives de certaines de nos excrétions.

1 milligramme de venin de Cobra dissous dans $^1/_4$ de centimètre cube d'eau, injecté sous la peau d'un moineau franc, d'un pinson, d'un millicolore, les tuent en neuf à douze minutes, dix à onze en moyenne.

L'injection faite, une minute à une minute et demie s'écoule sans que l'oiseau présente autre chose qu'un peu d'étonnement. Après deux minutes, il devient immobile, gonfle ses plumes, ferme quelquefois les yeux, tombe sur le poitrail, sans pouvoir tenir sur ses pattes. Il est haletant : 120, 130, 140 inspirations à la minute. Après cinq à six minutes on constate que les pattes sont paralysées, souvent traînantes en arrière; il ouvre et ferme le bec, il étouffe; mais il garde toute son intelligence. Après sept à huit minutes, des phénomènes d'excitation souvent extrême apparaissent, on le croirait ivre, il est pris de mouvements convulsifs, d'opisthotonos, et meurt le cœur en systole, les muscles incapables de contractilité sous l'influence du courant électrique, ainsi que l'a constaté M. le docteur Laborde. Ces deux particularités : cœur en systole, contractilité musculaire anéantie, sont rares dans les empoisonnements. Elles n'appartiennent guère qu'aux venins, à la muscarine et aux poisons cadavériques que j'ai à bon droit, je crois, rapprochés. Le sang est fluide même après vingt-quatre heures.

Avec $^1/_4$ de milligramme, mêmes phénomènes, mais se succédant moins rapidement; la mort arrive après un temps trois fois plus long.

Ce venin peut être bouilli en solution aqueuse, filtré, évaporé au bain-marie après acidulation, et filtré encore, sans qu'il perde son activité; l'animal meurt à peu près dans le même temps.

Bien mieux, on peut, après l'avoir humecté d'eau, porter ce venin à 120 et 125 degrés durant plusieurs heures, et quoiqu'une partie devienne insoluble (car le venin contient un peu d'albumine et de caséine) il n'a pas perdu son activité. L'animal meurt un peu plus lentement, mais il présente le même état de stupéfaction, d'essoufflement, de paralysie des membres postérieurs. Seuls les mouvements tétaniques m'ont paru moins violents.

Ainsi la chaleur n'altère pas sensiblement l'action des venins de serpents, et ces substances ne sont pas, comme on le voit, comparables à la ptyaline, à la pancréatine ou aux autres ferments, dont l'action est détruite à ces températures élevées.

Les matières actives des venins ne sont pas albuminoïdes, car 1° après avoir extrait de ces substances toutes les matières protéiques qu'elles contiennent, elles restent actives; 2° les substances albuminoïdes que j'en ai isolées n'ont pas d'action toxique; 3° les matières actives que j'en ai extrait étaient à fonctions alcaloïdiques ou neutres et non albuminoïdes.

La partie de venin des serpents soluble dans l'alcool n'est nullement dangereuse; après l'épuisement par l'alcool à froid et à chaud le venin n'a rien perdu de son activité

J'ai essayé, pour combattre l'action du venin de *Cobra*, les substances les plus diverses

et que des essais antérieurs ou mes recherches propres m'indiquaient. Voici comment j'ai opéré.

L'oiseau est toujours resté le réactif sensible du venin. Pour savoir si une substance détruisait son efficacité, je la mélangeais au préalable à doses variables, avec le venin dissous dans l'eau, et j'injectais le tout à l'animal. Cette méthode est sûre. Le réactif est préalablement mis en contact absolument complet avec le venin, et, s'il est efficace, celui-ci ne saurait échapper à son action.

J'ai essayé pour combattre l'efficacité du venin :

Le tannin, qui précipite le venin et qui avait été donné comme un préservatif de son action. — 1re *expérience :* 1 milligramme de venin et 7 décimilligrammes de tannin, l'oiseau est mort en vingt-huit minutes. — 2e *expérience :* 1 milligramme de venin et 4 milligrammes de tannin, l'oiseau est mort en soixante-six minutes. Donc, le tannin enraye l'action du poison, il ne l'annule pas.

Le perchlorure de fer. — 1 milligramme de venin et 1mg.5 environ de Fe^2Cl^6. Phénomènes habituels au bout de deux minutes; après treize minutes l'animal est mort.

Le nitrate d'argent. — 1 milligramme de venin et 4 milligrammes de nitrate d'argent. L'action du venin est ralentie, mais ce sont toujours les mêmes phénomènes. L'un d'eux, cependant, est prédominant, c'est le sommeil précédé d'une période de tristesse, d'immobilité, d'essoufflement et de stupeur, avec une fatigue musculaire extrême : l'oiseau, un peu remis en apparence, au bout de deux heures, veut sauter sur sa mangeoire, mais il retombe. Il mange avec appétit du grain mouillé; le lendemain il était mort. Le nitrate modère et ralentit notablement l'action du venin; il ne l'empêche pas entièrement.

Les essences. — J'ai essayé les essences les plus diverses. On avait donné autrefois l'essence de térébenthine comme un spécifique de la morsure du trigonocéphale.

Les essences ont été choisies parmi celles dont la constitution chimique est la plus variée (hydrocarbures, aldéhydes, alcools et phénols, éthers, éthers sulfurés).

L'essence de menthe, de thym, de camomille, de valériane, de girofle, d'ail, n'ont nullement enrayé l'action du venin.

Les alcalis et carbonates alcalins. — Leur action est très-bizarre.

Le carbonate de soude et celui de potasse, dont on alcalinise le venin, de façon à avoir une alcalinité répondant à 15 milligrammes de SO^4H^2 par centimètre cube, mis au contact du venin deux heures, puis saturés exactement par l'acide sulfurique, n'ont pas détruit l'efficacité du poison. Après vingt-quatre minutes les oiseaux sont morts.

L'ammoniaque, que l'on continue à conseiller contre les morsures de vipère, a laissé au phénomène d'intoxication toute sa plénitude. Le temps nécessaire pour tuer l'oiseau a été seulement de vingt-deux à vingt-quatre minutes, au lieu de dix à douze.

Il ne me semblait donc pas aisé de trouver un contrepoison au venin, lorsqu'à la suite d'une observation résultant des études de la constitution chimique de ces substances, je m'aperçus que les alcalis fixes caustiques ont une véritable action spécifique sur le venin.

Nous avons vu qu'à la dose de 15 milligrammes par centimètre cube, l'ammoniaque, les carbonates de soude et de potasse ne diminuent pas sensiblement l'action du venin. Or, que l'on alcalinise cette substance par une dose de potasse ou de soude, saturant la même quantité d'acide sulfurique, et le venin aura perdu son efficacité. Après avoir saturé exactement l'alcali, et sans filtration préalable, l'oiseau peut recevoir 1 et 1.5 milligramme de venin, sans qu'il en résulte autre chose qu'un peu de fatigue, de tristesse et d'essoufflement, dont il revient bientôt. L'action des alcalis fixes caustiques à très-faible dose est d'autant plus remarquable que l'ammoniaque libre et les carbonates alcalins ne peuvent y suppléer, et que la saturation de l'alcali avant l'injection ne fait plus renaître l'efficacité du venin. L'action des alcalis sur le venin est presque immédiate.

La thérapeutique de l'empoisonnement s'en suit. Lier le membre au-dessus de la morsure et faire pénétrer, en l'injectant dans la plaie, une petite dose de potasse caustique étendue.

Voici donc une substance arrêtant l'efficacité du venin; substance bien inattendue. En voici une autre, l'augmentant très-notablement.

C'est le suc gastrique. — On sait que Cl. Bernard avait observé que le venin ne perdait pas son activité dans l'estomac d'un chien muni de fistule gastrique à qui il l'injectait. D'après mes expériences, au contact du suc gastrique normal, le venin, loin de perdre son efficacité, devient près de deux fois plus actif.

J'ai fait digérer 1 milligramme de venin :

1° Quarante-huit heures avec deux gouttes de suc gastrique frais de chien, à 20 degrés;

2° Quarante-huit heures avec huit gouttes de suc gastrique de chien, à 39 degrés;

3° Quinze heures avec huit gouttes de suc gastrique de chien, à 39 degrés.

Dans chacun de ces cas, l'oiseau est mort en sept ou huit minutes.

Les accidents sont les mêmes, sauf que la suffocation arrive presque instantanément et que les phénomènes tétaniques sont moindres.

J'ai dit que dans le venin existaient deux facteurs, l'un alcaloïdique, l'autre neutre et non albuminoïde. L'alcaloïde, celui que j'ai séparé du venin de *trigonocéphale*, ou celui du venin de *naja*, paraît surtout agir en stupéfiant; il ne tue pas nécessairement. L'oiseau a l'air effaré, hébété; pris de fièvre, il se plonge dans l'eau. Puis il reste dans une absolue immobilité, et revient peu à peu à la santé, si la dose n'est pas trop forte.

Cette observation était nécessaire pour faire comprendre ce qui suit :

On sait que j'ai avancé que des corps vénéneux de la nature des venins proprement dits et des substances toxiques cadavériques sont fabriqués à l'état normal par tous les animaux. J'en ai cité un dans les urines normales. Il était naturel, d'après mes études sur les venins, de rechercher les mêmes substances dans la salive humaine produite par des glandes analogues.

Or, cette matière toxique y existe (1), et son activité ne le cède pour ainsi dire pas à celle des alcaloïdes des venins les plus redoutables.

20 grammes de salive normale ont été évaporés au bain-marie, aussitôt crachés. Il est resté un résidu pesant 0gr.25. Après l'action de la chaleur à 100 degrés prolongée trois heures, on a repris par l'eau tiède qui a dissous environ 0gr.1 de matières solubles très-légèrement acides obtenues après filtration.

Ce décigramme a été injecté hypodermiquement à un millicolore mâle. Aussitôt, incapacité de se tenir sur ses jambes, stupeur intense, accroupissement la tête en avant, le bec à terre, 140 inspirations à la minute, œil bon, pupille normale. Après quatorze minutes, légères contractures, stupéfaction complète, mais l'oiseau se réveille si on l'excite. L'oiseau, complètement couché, paraît devoir bientôt mourir; après 30 minutes, stupeur continue, yeux clos, il se réveille difficilement; après 50 minutes, on ne peut presque plus l'éveiller; la pupille est dilatée. Après plus d'une heure de cet état, l'essoufflement a beaucoup diminué, il y a un peu de mieux, mais le sommeil stupide continue; l'oiseau reste dans cet état trois ou quatre heures, et se remet ensuite peu à peu. Dans d'autres cas, les phénomènes d'empoisonnement ont été moins brusques et moins apparents, mais presque toujours avec l'extrait soluble de 20 à 30 grammes de salive les oiseaux sont morts.

L'extrait de la salive normale humaine agit donc à la façon des alcaloïdes des venins.

Ces alcaloïdes y existent-ils?

Je ne les ai pas encore isolés en nature; mais leur existence ne me paraît pas douteuse.

Si l'on reprend l'extrait soluble de la salive par un peu de ferricyanure de potassium, puis par du perchlorure de fer, on a immédiatement un abondant précipité bleu de Prusse. Réaction indicative des alcaloïdes cadavériques.

---

(1) Les diverses salives paraissent différer beaucoup d'activité, sans doute avec leur origine et le moment où elles sont émises. On cite des cas de mort survenant rapidement à la suite de morsures d'hommes ou d'animaux surexcités par la colère.

Si l'on traite l'extrait de salive par un peu d'acide chlorhydrique étendu, puis par le réactif de Meyer, on obtient un précipité qui, recueilli, lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une solution dont se dépose un chlorhydrate en fines aiguilles microscopiques. Leur solution donne avec le chlorure d'or et celui de platine des cristaux solubles très-altérables. La solution du chlorhydrate donne immédiatement du bleu de Prusse avec le réactif ferricyanoferrique.

Le venin des serpents ne me paraît différer de notre salive que par l'intensité de ses effets, et non par sa nature intime.

Un mot encore : D'après un savant médecin de la marine, M. le docteur Corre, l'empoisonnement par les poissons vénéneux ressemble entièrement, au point de vue physiologique et pathologique, à l'empoisonnement par le venin des serpents (1). Cette observation très-intéressante date de 1872. Elle est une nouvelle preuve que les matières vénéneuses, comparables aux venins classiques des ophidiens, peuvent se produire *à l'état normal dans les organes les plus divers*. Elle fait présumer qu'on trouvera dans ces venins de poisson des substances chimiquement analogues à celles que l'on extrait des venins des serpents, des matières vénéneuses cadavériques, et des substances extractives toxiques, normales ou pathologiques, que fabriquent tous les animaux.

M. Dujardin-Beaumetz : J'ai écouté avec le plus vif intérêt la très-intéressante communication de M. Gautier, qui nous démontre d'une manière absolument scientifique le peu de valeur des médicaments dits alexipharmaques. J'ai moi-même expérimenté récemment, avec le docteur Restrepo, une substance dont on vante beaucoup en Amérique la valeur contre les morsures des serpents, je veux parler du cédron. M. Tanret a retiré récemment de deux variétés de cédron deux principes actifs, la cédrine et la valdivine, ce sont les deux alcaloïdes dont je me suis servi dans mes expériences.

Grâce à l'obligeance de M. Vaillant, j'ai fait mordre, à la ménagerie des reptiles, des lapins, par des serpents venimeux; j'avais soin d'inoculer la substance préservatrice en injection sous-cutanée, soit avant, soit après la morsure. Jamais je n'ai pu, par ces injections, empêcher la terminaison fatale, mais ces expériences m'ont montré la cause de l'erreur dans laquelle étaient tombés ceux qui, jusqu'alors, ont étudié l'action des substances qui peuvent agir comme contre-poisons dans les morsures de serpents. En effet, parmi mes animaux qui avaient été mordus par les serpents, il en est qui ne succombaient pas, et cela sans employer aucun contre-poison : ceci résulte de ce fait qu'au bout d'un temps assez court le serpent vide ses glandes à venin, et tandis que le premier animal mordu meurt avec une extrême rapidité, le second met un temps beaucoup plus long et le troisième, au contraire, peut ne pas succomber.

Si l'on veut donc reprendre scientifiquement l'étude des alexipharmaques, il faut, non pas faire mordre les animaux par les serpents venimeux, mais bien procéder comme M. Gautier, et pratiquer avec des solutions à titre défini de venin des injections sous-cutanées aux animaux en expérience.

Dans sa communication, M. Gautier nous a montré que la différence qui existait entre l'action des venins introduits sous la peau ou par la cavité buccale ne pouvait être expliquée par l'action du suc gastrique, puisque ce dernier, au lieu d'atténuer les propriétés des venins, les exagère au contraire. Je crois que l'explication de cette différence d'action réside dans le pouvoir destructeur du foie.

MM. Heger et Jacques, de Bruxelles, nous ont montré, en effet, que certaines substances, en traversant le parenchyme hépatique, y étaient détruites : la nicotine, l'hyoscyamine et la curarine seraient dans ce cas. Je crois que l'alcaloïde découvert par M. Gautier doit être rangé dans le même groupe, et que très-probablement cette substance, absorbée par l'estomac et le tube digestif, est détruite en totalité par le foie lors de son passage à travers cet organe, et ne peut arriver ainsi dans la circulation artérielle.

M. Colin (d'Alfort) : J'aurais plusieurs explications à demander à M. Gautier au sujet des résultats intéressants qu'il vient de communiquer à l'Académie.

(1) *Arch. de physiolog. norm. et path.*, t. IV, p. 405.

Les venins, nous dit M. Gautier, ont une action purement chimique, et cette action n'est point celle d'un ferment; elle ne peut être neutralisée ni par la chaleur ni par diverses substances plus ou moins énergiques.

Je n'ai pas bien compris de quelle façon M. Gautier a essayé de neutraliser les venins, car je n'ai pas entendu le commencement de sa communication. Si les neutralisants ont été appliqués à la surface des plaies, un certain temps après l'insertion des venins, ils ont pu ne pas rencontrer ces venins déjà emportés par l'absorption. Dans ses expériences sur le virus de la vipère, faites il y a un siècle, Fontana ne sauvait point ses pigeons mordus quand il coupait la patte plus de quinze secondes après la morsure. Dans les miennes, avec une insertion charbonneuse à la pointe de l'oreille du lapin, je ne réussis pas à conjurer le développement du charbon en coupant l'oreille deux ou trois minutes après la piqûre. L'amputation, comme la cautérisation, si j'y avais recours, ne peut enlever ce que l'absorption a saisi, puis versé dans le torrent circulatoire. Je demande donc à M. Gautier si c'est avant ou après l'insertion des venins qu'il a fait agir sur eux les substances dont il a parlé.

M. Gautier : Les venins agissent chimiquement, — ce ne sont ni des virus, ni des ferments proprement dits. Ceci est un résultat formel, définitif, de mes observations. — En effet : 1° Ils agissent proportionnellement à leur poids ou à peu près, la mort pouvant ne pas survenir, ou étant fort retardée si l'on diminue la dose; 2° portés trois heures à une température de 125 degrés à laquelle tout virus ou tout ferment est détruit, ils conservent leur activité; c'est ce que mes expériences démontrent pour le venin du *Cobra capello*; 3° il ne se reproduisent pas; 4° ils résistent à l'action des agents antifermentescibles les plus puissants.

Dans mes recherches, j'ai eu toujours le soin de mélanger au préalable la solution du toxique venimeux avec la substance dont je voulais étudier l'action sur l'activité du venin. J'étais ainsi certain que ces deux substances seraient en contact absolu, et c'est leur mélange que j'injectais hypodermiquement. L'absence de toute action de l'alexipharmaque dans ces conditions éminemment favorables à son effet utile me permettait d'affirmer que ce même corps, pris à l'intérieur, resterait absolument sans action sur l'animal envenimé. J'ai pu faire ainsi fructueusement de nombreuses expériences avec quelques centigrammes de venin.

M. Colin : Je suis édifié sur ce point. J'ai une autre question à faire à M. Gautier relativement à la nullité d'action des venins introduits dans les voies digestives.

On sait très-bien que divers animaux, le hérisson, le porc entre autres, mangent impunément les reptiles venimeux; on sait aussi par les expériences des physiologistes que le contenu des glandes à venin et ces glandes mêmes peuvent être avalés sans déterminer d'accidents. Mais pourquoi cela? Est-ce parce que les venins ne peuvent s'absorber par la muqueuse gastro-intestinale, ou bien parce qu'ils sont digérés? M. Gautier peut-il nous le dire? Les virus, au moins certains virus, le septicémique, le charbonneux, paraissent se comporter comme les venins. Le sang des animaux septicémiques conserve ses propriétés virulentes pendant plusieurs heures dans l'estomac au contact du suc gastrique. Si on le reprend dans ce viscère après un séjour de dix, douze heures et plus, il peut, par l'inoculation sur le lapin, reproduire la septicémie. Passé ce délai, il semble dépouillé de ses propriétés. Pourquoi donc n'agit-il pas dans cette longue période pendant laquelle ses propriétés restent intactes?

Encore un mot à propos des agents qu'on suppose aptes à neutraliser l'action [des venins. L'ammoniaque, à l'efficacité de laquelle on ne croit plus guère, me paraît cependant devoir être utile dans quelques cas. Si quelques gouttes rapidement volatilisées agissent faiblement, il n'en est pas de même des quantités un peu plus fortes. J'ai vu, en expérimentant sur des piqûres de frêlons, qu'un petit tube de cet alcali, tenu renversé en manière de ventouse sur les piqûres, pendant quelques minutes, prévenait le gonflement et les autres accidents.

M. Gautier : Pour l'explication de l'innocuité des venins de serpents, lorsqu'on les avale, je suis en complet accord avec M. Dujardin-Beaumetz. Le foie, et je crois plus spéciale-

ment les matières de la bile, jouissent, paraît-il, de la propriété de détruire ou d'enrayer l'action des venins. On avait cru remarquer que la bile de chaque animal venimeux jouissait de la propriété d'être un contre-poison de son venin. Je crois qu'il n'y a là rien de spécial à la bile de l'animal venimeux et que la bile d'un animal quelconque aurait les mêmes propriétés.

Quand un sang est charbonneux et septicémique, il contient sans doute des substances toxiques de nature chimique, mais il contient aussi son virus, et la persistance de son activité, même lorsqu'il a séjourné longtemps dans l'estomac d'un animal s'explique par les observations de M. Pasteur. Les corpuscules-germes, en effet, dans lesquels se résolvent les bactéries virulentes, résistent fort longtemps aux actions destructives ou digestives auxquelles ne résisteraient pas les bactéries adultes. Ils peuvent supporter entre autre la température de 100 degrés, mais, comme l'a montré Tyndall, si, après avoir chauffé à cette température les liquides bactériens, on les laisse au repos à froid, puis qu'on les réchauffe à deux ou trois reprises, le milieu devient bientôt impropre au développement de tout être organisé. Les corpuscules-germes ont eu le temps de se développer en bactéries, et, dès lors, d'être détruits par la température de 100 degrés qui ne tuait pas auparavant leurs spores.

Le sang septicémique ou charbonneux n'est pas comparable à un venin; son action virulente spécifique disparaît si on le chauffe même au-dessous de 100 degrés; mais il peut n'en pas moins conserver une action nocive, grâce à ces substances extractives de la nature de celles que j'ai trouvées dans les venins.

Quant à l'influence de l'ammoniaque, je ne la nierai pas absolument d'après mes expériences, mais elle est de peu d'efficacité. Elle retarde seulement un peu la mort lorsqu'il s'agit des venins de serpents. Mais il peut ne pas en être tout à fait de même avec les venins des bactériens ou des insectes. Ceux-ci sont généralement acides, et leur partie active soluble dans l'alcool; les venins de serpents sont neutres et leurs matières toxiques ne se dissolvent pas dans l'alcool. De là deux catégories de venins. L'ammoniaque, en neutralisant les venins acides, peut devenir efficace. Mais je n'ai encore rien tenté à cet égard.

M. Colin : Je ne puis pas accepter l'explication que M. Gautier donne de la persistance des propriétés du virus septicémique dans l'estomac. Cette persistance est limitée à un certain nombre d'heures; elle n'est pas indéfinie. Quant à ce que MM. Dujardin-Baumetz et Gautier disent de la neutralisation des venins par certains principes de la bile, je ne saurais non plus l'admettre. A supposer que la neutralisation soit possible lorsque le venin arrive dans l'intestin subir l'action de la bile et des autres sucs intestinaux, comment se ferait-elle pendant que ce venin est dans l'estomac? Et il y séjourne plusieurs heures, par conséquent, un temps suffisant pour être absorbé. Or, malgré ce long séjour du venin dans l'estomac, où il n'est pas mis en contact avec la bile, il demeure complètement inerte, comme s'il était dénaturé ou réfractaire à l'absorption.

RAPPORT

Présenté par M. Kuhlmann à la Société industrielle de Mulhouse sur la marche de l'École de chimie pendant l'année 1880-1881.

Au nom du Conseil d'administration, j'ai l'honneur de vous rendre compte de la marche de l'École supérieure de chimie pendant l'année qui vient de s'écouler.

L'enseignement de la physique a pu être repris dans de meilleures conditions que précédemment, car le comité de la fondation Dollfus-Ausset a mis à la disposition du professeur les instruments déposés à la Société industrielle et pris des mesures pour compléter le cabinet de physique par de nouvelles acquisitions. Une somme de 6,000 francs, répartie entre quatre années, sera consacrée à cet effet.

Grâce au concours bénévole et gratuit de notre collègue M. O. Witt, l'enseignement de la chimie appliquée a été complétée par une série de conférences dans lesquelles on a exposé en détail les procédés les plus nouveaux introduits dans la fabrication des produits chimiques. Ces conférences ont été suivies avec un vif intérêt, non-seulement par les élèves les plus avancés, mais encore par plusieurs chimistes de nos fabriques.

Les cours de chimie générale et de physique, plus spécialement destinés aux élèves régulièrement inscrits, ont été rendus accessibles à des auditeurs libres qui ne prennent point part aux travaux pratiques. Six jeunes gens, occupés dans des établissements de notre ville, ont profité de cette faculté.

Il n'a pas été apporté de modification sensible au programme d'enseignement et à la distribution du temps. Chaque division a eu par semaine neuf à dix heures de cours, sans compter les conférences entre élèves, des répétitions fréquentes et les visites habituelles dans les fabriques du rayon. Tout le reste du temps a été consacré aux travaux pratiques.

A côté de l'enseignement et de la direction générale des exercices pratiques, M. Nœlting s'est livré à des recherches scientifiques avec l'assistance soit de MM. les préparateurs, soit de quelques-uns des élèves les plus avancés. Ces recherches ont fait l'objet de communications intéressantes adressées au comité de chimie. Nous citerons entre autres :

Nouvelle synthèse de la phtalophénone, MM. Nœlting et de Bechi;
Sur les crésylols nitrés, MM. Nœlting et de Salis;
Combinaison de l'acide styphnique avec la naphtaline, MM. Nœting et de Salis;
Action de l'acide sulfurique sur l'acide protocatéchique, MM. Nœlting et Bourcart;
Dissociation du trichlorure de trichlorosulfométhyle, MM. Nœlting et Chérest;
Nitration de la paratoluidine, MM. Nœlting et Venzaghi;
Action de l'ammoniaque sur l'anthragallol, MM. Bourcart et de Georgiewicz.

De son côté, M. Witt a communiqué dans les séances du 14 juillet, du 13 octobre, du 10 novembre 1880 et du 8 juin 1881, les travaux suivants :

Sur quelques dérivés de la β-naphtylamine et du β-naphtol;
Sur la dissociation de la chloropicrine;
Sur l'azophénine;
Sur quelques réactions des diamines;

Enfin un *Mémoire historique sur l'indigo*, par MM. Witt et Nœlting, a été publié *in extenso* dans le Bulletin de la Société industrielle de cette année.

Le nombre des élèves qui ont fréquenté l'École de chimie a été de 29 comme les années précédentes. Considérés au point de vue de la nationalité, ces élèves se répartissent ainsi qu'il suit :

9 Alsaciens, 1 de la Hesse électorale, 4 de l'Autriche-Hongrie, 5 Français, 1 Italien, 7 Russes des provinces polonaises et 2 Suisses.

De ces 29 élèves 14 appartiennent à la division supérieure et 15 à la première.

Si à ces 29 élèves nous ajoutons 7 manipulateurs, 6 auditeurs libres des cours de chimie générale et de physique, 8 auditeurs libres du cours de chimie technique, nous arrivons à un total de 50 personnes qui ont fréquenté l'École pendant le cours de cette année.

En terminant ce rapide exposé, il me reste à vous proposer, Messieurs, de vouloir bien voter des remercîments à M. le directeur et au personnel enseignant, qui contribuent pour une si large part, par leur dévoûment et leur mérite, à la propérité de l'École.

Les cours recommenceront le 3 octobre 1881.

Nœlting : chimie inorganique (6 heures par semaine); combinaisons aromatiques, matières colorantes, blanchiment, teinture, impression (6 heures).

De La Harpe : physique (3 heures); chimie analytique (1 heure).

Witt : chimie industrielle (2 heures).

De Salis : industrie des métaux (1 heure).

VARIÉTÉS

L'hygiène du bétail et l'acide salicylique.

Nous avons publié dans notre numéro de novembre 1880, p. 1222, l'extrait d'un Mémoire de M. Otto Ludloff, grand éleveur à Friedrichwerth, près Gotha, au sujet de l'action curative et préventive de l'acide salicylique pour les maladies du bétail, ainsi que sur la préservation des substances alimentaires qui font la base de l'alimentation des bestiaux.

Nous allons compléter cette Note par une communication importante du même auteur qui met à néant les observations consignées dans le rapport du docteur Dubrisay sur l'action antiaphrodisiaque de l'acide salicylique. On sait que M. Dubrisay, voulant porter un dernier coup à l'acide salicylique, *le coup du lapin*, comme on l'a dit en lisant son rapport, avait prétendu qu'en mettant des lapins au régime de cet acide, il avait observé que, mis ensuite en rapport avec leurs femelles, ils étaient restés complètement froids devant elles, ce qui n'avait pas été observé avec d'autres lapins qui n'avaient pas été mis au même régime salicylé, d'où la conclusion naturelle que l'acide salicylique, si l'on continuait à en faire usage, allait exercer une action funeste sur la reproduction des êtres.

Or, voici une expérience continue de plusieurs années sur des vaches soumises tous les jours au régime de l'acide salicylique qui vient prouver que les craintes manifestées par le docteur Dubrisay sont heureusement controuvées.

Que reste-t-il donc aujourd'hui du fameux Rapport du Comité consultatif d'hygiène? Rien autre chose que le mal qu'il a produit.

D[r] Q.

Il résulte des communications que j'ai publiées au sujet de l'emploi de l'acide salicylique comme agent préservatif contre le mal dit *sang-de-rate*, que cet antiseptique ne peut présenter aucun inconvénient, lorsqu'on en administre de petites quantités telles que un gramme par jour et par tête de gros bétail, ce qui n'est pas le cas quand on se sert d'acide phénique ou d'acide sulfurique dilué.

Je viens aujourd'hui confirmer mon opinion à la suite d'une expérience de quatre années et demie, pendant lesquelles je n'ai jamais cessé de soumettre le bétail qui m'était confié au régime de l'alimentation salicylée, et je suis en mesure d'affirmer que je n'ai jamais pu observer un seul cas d'impuissance ou de stérilité.

Je n'ai jamais remarqué que les taureaux aient perdu de leur ardeur habituelle ou que les vaches se soient laissé prier pour remplir les devoirs que la nature leur a imposés.

En un mot, l'acte de la reproduction s'est absolument passé de même pour les animaux soumis au régime salicylé que pour ceux qui étaient nourris comme à l'ordinaire.

Pour prouver que cette reproduction du bétail n'a pas diminué avec le régime salicylé, j'ai dressé le tableau statistique de ce qui s'est passé dans le domaine que j'exploite.

Régime ordinaire.

1869-1870	25	vaches ont produit	24	veaux.
1870-1871	27	—	26	—
1871-1872	27	—	20	—
1872-1873	29	—	27	—
1873-1874	32	—	27	—
1874-1875	32	—	28	—
1875-1876	35	—	25	—

Régime alimentaire salicylé.

1876-1877 36 vaches ont produit 35 veaux.
(Cette année, l'acide salicylique n'a été donné que pendant six mois.)

1877-1878	30 vaches ont produit	25 veaux.	
1878-1879	40 —	25 —	
1879-1880	32 —	26 —	
1880 1881	30 —	29 —	

(L'acide salicylique a été donné tous les jours.)

Il ressort jusqu'à l'évidence de ces témoignages sincères, que le régime de l'alimentation n'a modifié en rien les capacités génésiques du bétail qui y a été soumis, et que toutes les affirmations contraires reposent sur une erreur.

Signé : Otto Ludloff,
Fermier du domaine grand-ducal de Saxe-Cobourg-Gotha,
à Friederichswerth.

Vu pour légalisation de la signature de M. Otto Ludloff,
fermier du domaine, à Friederichswerth.
Friederichswerth, 29 avril 1881.
Signé : Krug.

Sceau de l'administration grand-ducale :
1. 13. M. begl :
folio B-1880-1 n° 615
d. d. t.

Fabrication industrielle de la nitroglycérine.

M. E.-M. Eissler, dans le *Mining and scientific Press*, donne sur la fabrication de la nitroglycérine les renseignements suivants :

La nitroglycérine s'obtient en traitant la glycérine par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique suffisamment concentrés. Le rôle de l'acide sulfurique est ici secondaire, et consiste uniquement à absorber l'eau et à maintenir l'acide nitrique à l'état de concentration.

On opère ordinairement sous un hangar de construction légère, divisé en trois compartiments séparés par des levées de terre de 8 à 9 mètres d'épaisseur à leur base. — Les murs et le toit sont recouverts de paille, et la température est maintenue constamment à environ 16 degrés, au moyen de tuyaux à circulation d'eau chaude.

C'est dans le premier compartiment qu'on opère le mélange de la glycérine avec les acides; dans le second on soumet la glycérine à différents lavages; dans le troisième s'effectue l'élimination de l'acide.

Pour établir ce hangar, on creuse la terre de manière que le toit ne s'élève guère au-dessus du niveau du sol. L'éclairage se fait par des lampes à réflecteur placées en dehors, sur le toit.

Les autres ateliers où se font diverses manipulations, comme par exemple la fabrication des cartouches, consistent dans des baraques isolées les unes des autres, et séparées par des levées en terre. Les magasins où l'on dépose les matières fabriquées sont creusés dans le sol.

Dans un des établissements les plus importants de l'Europe, où la production journalière est de plus de deux tonnes, on opère de la manière suivante :

On mélange 590 kilogrammes d'acide nitrique à la densité de 1.48 avec 1,180 kilogrammes d'acide sulfurique, dans quatre bassins en fonte. Ce mélange qu'on laisse refroidir pendant un jour, sert au traitement de 285 kilogrammes de glycérine.

L'acide passe des bassins en fonte dans une cuve cylindrique d'environ 1m.80 de haut, sur 1 mètre de diamètre, doublée de plomb, et qui contient deux serpentins en plomb de 25 millimètres. Chacun de ces serpentins sert à la circulation de l'eau froide : il n'y en a qu'un seul en fonctionnement, le second servant à remplacer l'autre en cas de réparations. Le mélange des acides est soumis dans la cuve en bois à l'action de deux disques de fer recouverts de plomb, percés de trous, qui glissent sur un axe vertical en fer. — Quand ces agitateurs commencent à fonctionner, on fait arriver dans les serpentins de l'eau à

basse température, de manière à maintenir l'acide à 10 degrés. — Cela fait on introduit la glycérine en réglant l'écoulement au moyen d'un robinet, de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de 16 degrés. — Il est bon de ne pas dépasser 16 degrés, bien que l'expérience prouve qu'une température plus élevée favorise la production de la nitroglycérine.

Il faut, suivant la saison et la température de l'eau et des serpentins, deux ou trois heures pour l'introduction des 285 kilogrammes de glycérine, sans interrompre un seul instant le mouvement des agitateurs.

Le mélange étant achevé, on le fait passer au moyen d'un tuyau de plomb dans un réservoir d'environ $2^m.40$ de hauteur et de $3^m.60$ de diamètre, à moitié rempli d'eau froide. Le tuyau est muni d'un tamis destiné à retenir le sulfate de plomb qui pourrait avoir été entraîné.

Pendant que la nitroglycérine coule, on commence à remuer avec des perches en bois, et l'on continue jusqu'à ce que le composé se dépose dans le fond, sous une couche d'acide étendu.

On soutire alors la nitroglycérine, on la lave avec de l'eau pour la débarrasser de l'acide et du sulfate de plomb, et l'on effectue enfin un dernier lavage avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate de soude.

Malgré cela, il reste encore après ces opérations quelques traces d'acide. Pour les éliminer, on transporte la nitroglycérine dans le troisième compartiment, et on la soumet pendant une heure à l'action d'un appareil rotatif, après l'avoir mélangée avec environ 22 kilogrammes d'une dissolution concentrée de carbonate de soude. On enlève ensuite la dissolution alcaline, on filtre sur du feutre, et on emmagasine la nitroglycérine dans des réservoirs en plomb.

Le rendement varie suivant la qualité de la glycérine brute, la concentration des acides et la température. Il est toujours plus grand en hiver qu'en été.

La nitroglycérine est un poison pour l'organisme. Il faut éviter même le contact avec la peau, autant que possible, et, dans tous les cas, ne jamais la toucher si l'on a la moindre coupure à la main.

La nitroglycérine, à la température ordinaire, est un liquide huileux, incolore ou jaunâtre, inodore. Sa densité est de 1.6. Elle se solidie à 4°.4. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'esprit de bois, l'alcool chaud.

A l'état de pureté, elle ne se décompose pas spontanément à la température ordinaire. Jusqu'à 48 degrés l'évaporation est presque insensible. L'explosion se produit à 193 degrés si l'élévation de température est brusque.

La nitroglycérine fait également explosion par l'électricité et par le choc.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Procédé de nickelage.

Par Powell, à Cincinnati.

Il consiste à ajouter de l'acide benzoïque à la solution alcaline du sel de nickel. La couche de nickel obtenue par ce procédé serait dure, adhérente, et d'un éclat d'argent uniforme. La proportion d'acide benzoïque doit varier de 1 à 8 grammes par litre de solution, suivant la composition de celle-ci.

L'acide benzoïque peut être remplacé par un de ses sels, par le benzoate de nickel, par exemple.

L'inventeur recommande les proportions suivantes, pour un bain de $4^{l}.5$:

I.	Sulfate de nickel..............	124	grammes.
	Citrate de nickel..............	93	—
	Acide benzoïque..............	31	—
II.	Protochlorure de nickel........	62	grammes.
	Citrate de nickel..............	62	—
	Acétate de nickel.............	62	—
	Phosphate de nickel...........	62	—
	Acide benzoïque..............	31	—
III.	Sulfate de nickel.............	93	grammes.
	Citrate.......................	93	—
	Benzoate de nickel............	31	—
	Acide benzoïque..............	8	—

(*Metallarb.*)

Arguzoïde.

C'est le nom d'un nouvel alliage métallique qui vient de se produire sur le marché de Glasgow. Sa blancheur, paraît-il, est beaucoup plus vive que celle du nickel, et se distingue à peine de celle de l'argent. Il revient 50 pour 100 plus cher que le laiton, mais sa ténacité est beaucoup plus grande ; elle est aussi supérieure à celle du bronze de phosphore. La ductilité est presque égale à celle du laiton ; mais on n'est pas encore fixé sur la résistance de sa couleur aux changements atmosphériques. (*Dingler's Zeitung.*)

Recherche de l'oxyde de carbone.

Par Fodor.

L'oxyde de carbone peut être décelé dans le sang sans le secours du spectroscope. Il suffit d'agiter le sang avec du sulfure d'ammonium et de le regarder en le plaçant entre l'œil et la lumière. Du sang pur sera coloré en violet. S'il renferme de l'oxyde de carbone, il conservera sa couleur rouge. La sensibilité de cette réaction est telle qu'elle se manifeste encore lorsque de l'air, renfermant 5 parties sur 10,000 d'oxyde de carbone, s'est trouvé en contact avec le sang dans un vase de 10 litres de capacité ; ou bien lorsque 10 à 12 litres de ce même air ont été aspirés à travers le sang. (*Pharm.* C.-H., 1880, p. 321.)

NÉCROLOGIE

Mort de M. Kuhlmann fils.

Dans l'article nécrologique de notre numéro du mois de mars dernier, nous avions à enregistrer la mort de M. Kuhlmann père, le savant chimiste et industriel du Nord, succombant après une longue et magnifique carrière sous le poids du travail et des ans. Nous ne pensions certes pas que la même année verrait disparaître son fils, M. J.-F. Kuhlmann, le digne continuateur de l'œuvre fondée par son illustre père.

M. Kuhlmann fils a été foudroyé en pleine santé, le 2 août, à l'âge de quarante ans, et ce coup imprévu a douloureusement impressionné tous ceux qui connaissaient sa personnalité si vivante et avaient pu prévoir dès à présent à quelles destinées il était réservé.

M. Kuhlmann fils était administrateur délégué des manufactures de produits chimiques du Nord, et les hautes qualités qu'il avait déployées dans ces fonctions l'avaient mis en lumière et fait appeler récemment au Conseil d'administration de la Compagnie du chemin de fer du Nord. Il était membre de la Chambre de commerce de Lille, membre de la Société des sciences et du Conseil central d'hygiène et de salubrité du Nord.

L'avenir s'ouvrait donc plein de promesses devant cet homme qui, jeune encore, avait fait ses preuves comme savant, comme industriel et comme administrateur.

Nous devons rappeler encore que, pendant la désastreuse guerre de 1870-1871, M. Kuhlmann commandait, comme capitaine, un détachement de mobiles de l'armée du Nord; il fut ensuite aide de camp du général Derroja, et la bravoure dont il fit preuve à l'attaque de Cachy lui valut la croix sur le champ de bataille même.

On doit à M. Kuhlmann de nombreux Mémoires dont nous citerons les principaux :

1863. *Étude sur les sels organiques de thallium.*

M. Kuhlmann, lorsqu'il n'était encore qu'étudiant, prit une part importante à la découverte du nouveau métal.

1873. *Note sur quelques mines du littoral norvégien.*

1874. *Sur le transport en vrac des acides sulfurique et muriatique, et du chlorure de chaux liquide.*

M. Kuhlmann fils a doté l'industrie des produits chimiques de moyens nouveaux, simples et puissants à la fois pour le transport en masse des liquides corrosifs que l'on emmagasinait jusqu'alors dans des récipients de petite dimension, fragiles et coûteux.

1876. *Rapport sur les produits chimiques à l'Exposition de Philadelphie.*

M. Kuhlmann avait été appelé à suivre cette exposition en qualité de membre du jury international.

1877. *Sur l'emploi des gaz colorés pour déterminer la vitesse des gaz dans les cheminées.*

Appareils pour analyser ces gaz d'une manière pratique rapide et continue.

Mort de M. Francisco Selmi.

Nous recevons à l'instant la nouvelle de la mort bien imprévue de M. le professeur Selmi, décédé dans sa villa de Vignola. M. Selmi était professeur de chimie et de toxicologie à Bologne; c'est à lui qu'on doit la découverte des alcaloïdes cadavériques. Voici le passage d'une lettre qu'il nous adressait, le 23 juin dernier :

« M. Gautier a confondu avec ma découverte des ptomaïnes une observation qu'il publia dans son Traité, en 1874, sur la formation des substances alcaloïdes pendant la putréfaction de l'albumine. Lorsque j'ai cherché la genèse des ptomaïnes, j'ai supposé qu'elles dérivaient des albuminoïdes, et, guidé par cetteidée, je fis putréfier de l'albumine et j'y trouvai, en effet, des produits analogues aux ptomaïnes. Alors, en compulsant les divers auteurs, j'ai rencontré dans le Traité de Gautier l'observation qu'il avait faite, et, par devoir d'honnêteté, je l'ai cité. Gautier, à présent, a pris occasion de ceci pour réclamer la priorité de la découverte faite par moi deux années auparavant. Voilà tout.

Je fais imprimer une brochure dans laquelle sera exposée l'histoire des ptomaïnes. J'ai fait quelques découvertes de quelque importance; par exemple, celles des ptomaïnes dans le vivant, et l'autre d'un ferment..... cristallisé. Vous verrez tout cela dans mes publications.

Fr. Selmi.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, RUE HAUTEFEUILLE, 19

Merveilles de la Nature, par A.-E. Brehm. — **Les Insectes** (édition française); par J. Kunckel d'Herculais. Les *Insectes* forment la suite des *Mammifères* et des *Oiseaux* de A-E. Brehm. Les *Insectes* paraissent en 200 livraisons ou 20 séries, avec 40 planches sur papier teinté et 1500 dessins intercalés dans le texte.

Prix de chaque livraison : 10 centimes. — Prix de chaque série : 1 franc. — Prix de chaque livraison supplémentaire de planches : 10 centimes.

Abonnement de six mois : 8 francs. — Abonnement de un an : 16 francs.

Il paraît deux livraisons par semaine à partir du 14 juin 1881.

La première série a paru et la belle exécution des planches est digne de faire suite aux premières publications faites par les mêmes éditeurs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

21058 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

478e Livraison. OCTOBRE Année 1881

SOMMAIRE

L'EXPOSITION D'ÉLECTRICITÉ A PARIS

Nous n'apprendrons rien de nouveau à nos lecteurs en leur disant qu'il y a en ce moment, au Palais de l'Industrie, des Champs-Élysées, une magnifique Exposition consacrée spécialement à l'électricité, ouverte officiellement le 11 août dernier, et aujourd'hui, 15 septembre, à peu près complète.

Vouloir lutter avec les journaux spéciaux qui se sont créés tout exprès pour en rendre compte serait folie de la part d'un journal mensuel, alors qu'outre les journaux bi-mensuels, hebdomadaires et bihebdomadaires, il y a encore les journaux politiques qui consacrent d'excellents articles, et ce ne sont pas les plus mauvais, à cette exhibition phénoménale.

Reconnaissant donc notre insuffisance, d'une part, pour suivre l'Exposition à laquelle nous pourrions cependant remédier en nous associant des savants spéciaux qui nous ont offert leur concours, et, de l'autre, l'inutilité d'articles qui viendraient toujours trop tard, nous nous contenterons de faire acte de présence et de publier, d'abord, comme *Avant-propos*, le document suivant que nous trouvons dans *L'Électricien* (1).

LES MESURES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Pendant toute la durée de l'Exposition, il va être souvent question de mesures géométriques, physiques et électriques de toute nature, et plus spécialement de mesures françaises, anglaises et allemandes.

Nous croyons être utile à nos lecteurs en reproduisant ici les valeurs, en unités françaises, des unités de mesure actuellement en usage en Europe et en Amérique.

Mesures de longueur.

Inch, ou pouce anglais	=	2.54	centimètres.
Foot, ou pied anglais	=	30.48	—
Yard	=	91.44	—
Mile	=	1609.33	mètres.
Nautical mile	=	1852.30	—

Mesures de surface.

Square-inch, ou pouce carré	=	6.45	centimètres carrés.
Square foot, ou pied carré	=	929.01	—
Square yard	=	8361.13	—

Mesures de volume.

Cubic inch	=	16.387	centimètres cubes
Cubic foot	=	28.316	décimètres cubes.
Cubic yard	=	764.535	—
Pinte anglaise	=	0.567	—
Gallon	=	45.410	—

Poids.

Grain	=	64.799	milligrammes.
Ouncevoir du poids	=	28.349	grammes.
Pound	=	453.590	—
Ton	=	1016.050	kilogrammes.

1) *L'Électricien*, revue générale d'électricité par E. Hospitalier, paraissant le 1er et le 15 de chaqu mois. Prix : 20 francs par an ; 120, boulevard Saint-Germain, librairie de Georges Masson.

Mesures de travail.

Foot-pound	=	0.13825 kilogrammètre.
Cheval-vapeur	=	75 kilogrammètres par seconde.
Horse-power (anglais)...	=	76 —

Le horse-power anglais, à très-peu égal au cheval-vapeur français représente 550 foot pounds par seconde ou 33000 foot-pounds par minute.

Unités de pression.

L'unité des ingénieurs est le kilogramme par centimètre carré. On compte aussi en centimètres de mercure ou en atmosphères. Une *atmosphère* de pression correspond à une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur ou à $1^{kgr}.033$ par centimètre carré.

En Angleterre, on compte en *pound per square inch*, c'est-à-dire en livres par pouce carré, ce qui représente $70^{gr}.3$ par centimètre carré.

UNITÉS ÉLECTRIQUES

Unités de résistance.

L'unité *pratique* de l'Association britannique est l'*ohm*.

On emploie encore souvent, en France, le kilomètre de fil télégraphique de 4 millimètres de diamètre, dont la valeur varie entre 9.26 et 9.76 ohms. On dit quelquefois *grosso modo* que le kilomètre vaut 10 ohms.

L'unité Siemens (US), employée en Allemagne, vaut 0,9536 ohm.

Unités de force électro-motrice.

L'unité de force électro-motrice de l'Association britannique est le *volt :*

1 élément Daniell	=	1.079 volt.
1 élément Latimer-Clark..................	=	1.457 volt.

Unités d'intensité.

L'unité d'intensité de l'Association britannique est le *weber par seconde*. C'est l'intensité d'un courant qui traverse une résistance de un ohm avec une différence de potentiel de 1 volt aux extrémités.

1 courant de 1 weber d'intensité dispose $1^{gr}.19$ de cuivre à l'heure, et il décompose en une seconde un poids d'eau égal à $0^{mgr}.09378$. En Allemagne, on emploie l'unité d'intensité :

$$\frac{\text{Daniell}}{\text{Unité Siemens.}} = 1.16 \text{ weber.}$$

L'unité allemande de courant : $\frac{\text{Daniell}}{\text{US}}$ dépose $1^{gr}.38$ de cuivre par heure.

Telles sont les valeurs des principales unités employées aujourd'hui.

Nous espérons que ce résumé rapide évitera bien des ennuis et bien des recherches; nous souhaitons vivement que le Congrès rende bientôt ce travail inutile en unifiant les mesures et en les faisant adopter par tous les peuples qui s'intéressent à la science électrique.

E. H.

LE CONGRÈS DES ÉLECTRICIENS

Au Palais de l'Industrie a eu lieu aujourd'hui, 15 septembre, à trois heures, l'ouverture du Congrès international des électriciens, sous la présidence de M. Cochery, ministre des posteset des télégraphes.

M. le ministre des postes et des télégraphes a ouvert le Congrès en s'exprimant ainsi :

« Messieurs,

En invitant toutes les nations à prendre part à notre Exposition, en leur ouvrant les portes de ce Congrès, nous avons obéi à la nécessité d'étendre le domaine de la science et de ses applications.

Notre but a été compris et accepté. Toutes les nations se sont empressées de répondre à notre appel. L'Europe entière est représentée dans cette enceinte. Les États-Unis d'Amérique y siégent. L'Amérique du Sud y occupe une place importante. Les divers gouvernements nous ont envoyé leurs plus illustres savants ; ils ont choisi des hommes que nous connaissons déjà par les éminents services qu'ils ont rendus à la cause du progrès.

Au nom de la France, je vous exprime toute notre gratitude.

La haute autorité de vos connaissances, votre grande expérience rendront facile la solution des questions qui vont s'imposer à vos délibérations.

Ces questions, je n'ai pas besoin de le dire, offrent un immense intérêt.

L'électricité, cet agent incomparable, s'asservit de plus en plus aux besoins modernes et promet des conquêtes illimitées.

Beaucoup a été fait. Mais combien ne reste-t-il pas à faire ?

Si la science de l'électricité a un passé, si sa première manifestation, celle même qui lui a donné le nom qu'elle porte, remonte à une époque philosophique de l'antiquité, il faut reconnaître que, pendant de longs siècles, elle a été stérile ; c'est qu'elle était circonscrite dans le domaine exclusif de la métaphysique.

Mais un jour est venu où la polémique de l'école a fait place à l'investigation expérimentale. Alors surgirent les premiers appareils électriques dont on faisait timidement jaillir quelques étincelles, image très-affaiblie que la science naissante donnait du majestueux phénomène de la foudre.

Puis apparut la bouteille de Leyde, dont les effets impressionnèrent si vivement les contemporains.

Franklin parvint à tirer l'éclair d'un nuage orageux et forgea le paratonnerre.

On savait produire l'électricité statique ; Coulomb la mesura et en formula les lois. Mais que de peine encore pour la retenir, pour la conserver !

Avec Galvani, avec Volta, le dix-neuvième siècle inaugure l'ère des découvertes décicives qui donnèrent l'élan au mouvement prodigieux auquel nous assistons. Dès l'année 1800, Volta construit la pile : le courant électrique est trouvé, et on peut constater l'électricité dans les actions chimiques ; or, l'électricité dans les actions chimiques, c'est déjà l'électricité partout.

Aussi comme cette science se développe ! Les noms des initiateurs se présentent en foule à ma pensée : Davy, Œrsted, Ampère, Arago, Faraday, tant d'autres que je pourrais citer avec non moins de justice, posent les principes essentiels de l'électricité dynamique, d'où vont sortir les progrès modernes. Les praticiens viennent à leur suite ; ils s'emparent des révélations de la science, ils les fécondent et donnent au monde la télégraphie, la galvanoplastie, la lumière électrique, les applications médicales et chirurgicales, le transport de la force, son emmagasinement, la téléphonie. On pressent facilement que nous ne sommes qu'au début des découvertes ; celles qui naissent sous nos yeux sont merveilleuses, mais elles sont surtout pleines de promesses. Les inventions des

praticiens deviennent à leur tour des éléments précieux pour les recherches scientifiques, et l'industrie prête ainsi un concours essentiel aux savants.

C'est sous ces impressions que nous avons été conduits à ouvrir une Exposition d'électricité et à réunir un Congrès international de savants électriciens. Vous me permettrez, en cette circonstance, de ne pas oublier de rendre hommage à l'heureuse initiative de MM. de Freycinet et Varroy, mes anciens collègues, à celle de M. Sadi-Carnot, mon collègue actuel, qui ont leur bonne part dans cette œuvre. Nous avons la conscience d'avoir répondu aux intérêts et aux désirs de toutes les nations.

L'Exposition et ce Congrès auront le précieux avantage de soumettre au contrôle exact de la science et de l'expérience pratique des découvertes qui, par le fait d'une publicité hâtive et prématurée, auraient parfois surpris l'imagination.

L'Exposition internationale à laquelle nous assistons, la première qui ait été exclusivement consacrée à l'électricité, inscrira, grâce à nos travaux, sa date dans l'histoire de la science.

Elle se produit dans les meilleures conditions; pour s'en convaincre, il suffit de sortir de cette salle, de parcourir les galeries qui lui font suite, de descendre dans la nef centrale; il semble qu'on entre dans le laboratoire d'un magicien; on va, à chaque pas, de surprise en surprise.

Ce sont là les conquêtes faites sur cette puissance jadis si capricieuse et si indomptée, aujourd'hui réduite à obéir au génie de l'homme.

Chaque pays a sa part de ses conquêtes, chaque pays également puisera dans le fonds commun une abondante récolte.

Il fallait un Aéropage.

Il fallait instruire le public, discuter, dans l'intérêt de la science, les procédés et les résultats obtenus.

Ce sera l'œuvre du Congrès.

Il vous appartient, messieurs, et permettez-moi de vous appeler ainsi, chers collègues, il vous appartient de tirer des richesses accumulées dans ce Palais de l'Industrie tous les enseignements qu'elles contiennent, de déterminer les solutions qu'elles provoquent, de porter enfin le champ de vos investigations soit sur le terrain de l'industrie, soit sur le terrain de la science pure.

L'œuvre est grande. Vous êtes à la hauteur nécessaire pour l'accomplir.

C'est donc avec une entière confiance que je déclare ouvert le Congrès international des électriciens. »

Après cette allocution, accueillie par de vifs applaudissements, les délégués étrangers du Congrès ont élu leurs trois vice-présidents : MM. Gilbert Govi, professeur de physique à l'Université de Naples, commissaire général d'Italie à l'Exposition d'électricité; le docteur Helmholtz, conseiller intime du gouvernement à Berlin; William Thomson, professeur à l'Université de Glasgow.

Le Congrès s'est ensuite occupé de régler le programme de ses travaux.

Il s'est divisé en trois sections : la première traitera des « sources d'électricité et des questions concernant l'électro-physiologie; » la deuxième étudiera « la transmission des signaux et de la parole par l'électricité : télégraphie, téléphonie, chemins de fer; » la troisième examinera « les applications industrielles de l'électricité. »

Ces diverses sections se réuniront chaque jour. La deuxième séance plénière aura lieu mardi prochain, 20 septembre.

La troisième section est celle qui est la plus importante et la plus chargée de travaux. Elle doit grouper, en effet, les praticiens de l'électricité dans l'ordre industriel et dans l'ordre militaire. Elles comprendra les spécialités les plus diverses, depuis les innombrables systèmes d'éclairage électrique jusqu'aux moteurs à distance, sans compter la foule des petites industries électriques.

Ajoutons encore quelques détails qui peuvent intéresser sur la composition du Congrès.

On compte six vice-présidents, trois Français et trois étrangers. Les trois Français sont peux ministres et un savant qui n'est pas encore désigné (M. J.-B. Dumas a été nommé depuis). Des trois vice-présidents étrangers, l'un est Anglais, le second Allemand, le troisième Italien. L'Anglais est sir William Thomson, auquel on doit surtout le premier télégraphe transatlantique, et qu'on peut placer comme savant à côté de Faraday.

L'Allemand est M. Helmholtz, professeur à l'Université de Berlin, marié à une Française; il est au premier rang en physiologie, en physique et en mathématiques; à la différence de sir William Thompson, il ne s'est pas occupé d'applications industrielles; mais on lui doit d'admirables études sur les théories électriques, qui ont inspiré plus d'un ingénieur. L'Italien est M. Govi, professeur à l'Université de Naples, et commissaire général à l'Exposition.

Le Congrès compte naturellement un grand nombre d'illustrations scientifiques, qu'il serait trop long d'énumérer. Citons seulement quelques-uns des noms les plus marquants.

Parmi les Allemands, outre M. Helmholtz, on remarque M. Kirchhoff, professeur à l'Université de Berlin, qui a découvert l'analyse spectrale; M. Clausius, de l'Université de Bonn, l'un des créateurs de la théorie mécanique de la chaleur; M. Werner Siemens, le chef de la principale maison de produits électriques du monde, auquel on doit un très-grand nombre d'appareils nouveaux dans toutes les branches de l'électricité, depuis les tramways jusqu'à l'éclairage; M. du Bois-Reymond, de l'Université de Berlin, descendant d'un des réfugiés protestants chassés de France par la révocation de l'édit de Nantes, inventeur de théories électro-physiologiques, qui n'ont plus aujourd'hui beaucoup de partisans, etc.

La députation anglaise est la plus brillante, et là il faudrait citer presque tout le monde, avec sir William Thompson. C'est d'abord M. J. Tyndall, l'éloquent professeur de physique de l'Institution royale de Londres, dont les travaux ne se comptent plus et qui a porté de si rudes coups, de l'autre côté du détroit, à l'esprit clérical dans les sciences; M. Spottiswoode, le président de la Société royale de Londres, un savant opulent, qui déjà depuis un an éclaire son château avec la nouvelle lumière électrique par incandescence; M. W. Crookes, le directeur des *Chemical News*, dont les merveilleuses expériences sur l'action de la lumière dans le vide ont déconcerté le monde savant, il y a deux ans, en France comme en Angleterre; le professeur Tait, d'Édimbourg, que les Anglais considèrent comme leur premier physicien et dont le grand Traité fait foi chez eux; Cromwel Varley, qui partage avec sir William Thompson l'honneur d'avoir établi le télégraphe transatlantique; M. William Siemens, frère de Werner Siemens, de Berlin, l'homme de science le plus hardi peut-être de notre époque dans ses conceptions industrielles, l'inventeur du four servant aujourd'hui presque partout à la fabrication de l'acier non bessmérien, et qui voudrait nous amener le gaz tout fabriqué du fond des houillères du Nord à Paris, par un immense tuyau; M. Fleeming-Jenking, de l'Université d'Édimbourg, qui a joué un aussi grand rôle dans la théorie mécanique de la chaleur; M. Warren de la Rue, un richissime astronome amateur, qui nous a donné des photographies de la lune plus précises et plus détaillées que les portraits du meilleur photographe; M. Hughes, l'inventeur du télégraphe imprimant; M. Preece, électricien en chef de l'administration des télégraphes, l'auteur des premières recherches qui ont conduit à l'étonnante invention du photophone; les professeurs Adams, Ayrton, Gladstone, etc.

A tous ces noms, il convient d'ajouter le nom d'une femme, M^lle^ Antonia Glœsener, déléguée de la Belgique, dont la présence à la première séance du Congrès a causé une vive sensation.

Projet de programme.

Pour les séances du Congrès international préparé par la Commission désignée par les membres français dans la séance du 1er août 1881.

Le Congrès sera divisé en trois sections. Ces sections comprendront :

La première, les physiciens, les chimistes, les physiologistes et, en général, les personnes qui étudient l'électricité au point de vue théorique.

La deuxième, les télégraphistes et les ingénieurs de chemins de fer.

La troisième, les électriciens et les ingénieurs qui s'occupent des autres applications civiles ou militaires de l'électricité.

Les membres du Congrès pourront se faire inscrire chacun dans plusieurs sections.

Les séances des sections auront lieu à des heures différentes, afin de permettre à tous les membres d'y prendre part.

Les séances du Congrès comprendront :

1° Des séances plénières consacrées à la discussion des questions exigeant une entente internationale et comportant, par suite, un vote du Congrès.

2° Des séances de sections, consacrées à l'exposé et à la discussion des questions présentant un intérêt spécial, qui peuvent donner lieu utilement à un échange de vues et de renseignements.

3° Des séances publiques, sous forme de conférences, dans lesquelles seront exposées, par les membres du Congrès qui voudront bien en accepter la mission, quelques-unes des questions qui attirent en ce moment l'attention.

NOTE. — MM. les membres du Congrès sont instamment priés de faire connaître, dans le plus bref délai possible, les sujets sur lesquels ils désirent prendre la parole.

PREMIÈRE PARTIE. — SÉANCES PLÉNIÈRES

Questions générales soumises au Congrès.

1° UNITÉS ÉLECTRIQUES

Discussions des mesures à prendre pour arriver à l'adoption générale d'un système international d'unités électriques

1. Nécessité d'une entente pour l'adoption générale d'un système international de mesures électriques.
2. Choix du système d'unités à adopter et des dénominations à leur donner.
3. Mesures à prendre pour l'établissement, la conservation et la reproduction des étalons internationaux.
4. Ne convient-il pas de constituer, à cet effet, une Commission internationale?
5. Ne pourrait-on pas rattacher l'organisation de cette Commission à celle du bureau international des poids et mesures?

2° TÉLÉGRAPHIE INTERNATIONALE

Mesures à prendre pour faciliter le service des lignes télégraphiques internationales.

1. Moyens d'assurer l'emploi des mêmes termes et des mêmes unités pour la désignation des éléments qui influent sur le fonctionnement des lignes internationales.
2. Ne serait-il pas possible d'organiser une étude internationale des courants terrestres?
3. Conventions destinées à régler les conditions d'établissement des câbles sous-marins, dans les cas de juxtaposition ou de croisement.
4. Conventions à établir au sujet des signaux distinctifs et des règles de navigation à admettre pour les navires employés à la pose ou au relèvement des câbles sous-marins.

3° APPLICATIONS DIVERSES DE L'ÉLECTRICITÉ

Mesures à prendre pour faciliter les relations scientifiques internationales en ce qui concerne certaines applications spéciales de l'électricité (1).

1. *Lumière électrique.* — Mesures à prendre pour faciliter la comparaison des intensités lumineuses.

(1) Moyens d'assurer l'emploi des mêmes termes et des mêmes unités pour la désignation des éléments qui influent sur le fonctionnement des lignes internationales.

2. *Électrophysiologie.* — Mesures à prendre pour faciliter la comparaison des effets obtenus dans l'emploi des appareils électro-médicaux.

3. *Paratonnerres.* — Mesures à prendre pour assurer la réunion de renseignements statistiques comparatifs sur l'efficacité des différents systèmes de paratonnerres en usage.

DEUXIÈME PARTIE. — SÉANCES DE SECTION

Questions spéciales pouvant donner lieu à un échange utile d'idées (1).

PREMIÈRE SECTION

Théorie. — Sources d'électricité. — Paratonnerres. — Électro-physiologie.

1. Questions concernant la théorie de l'électricité.

2. Questions relatives à la mesure des courants continus ou alternatifs de grande intensité.

3. Questions concernant la physique du globe. Électricité atmosphérique et magnétisme terrestre.

4. Paratonnerres. Discussion des meilleures conditions d'établissement des paratonnerres. Serait-il possible de réunir les éléments d'une statistique internationale concernant l'efficacité comparative des différents systèmes de paratonnerres en usage?

5. Questions concernant l'électrophysiologie. Nécessité de définir d'une façon scientifique les courants dont on fait usage dans les opérations médicales et d'en rattacher la mesure aux unités électriques.

Meilleurs moyens à employer pour déterminer la nature des phénomènes électriques qui se produisent chez les animaux.

6. Questions réservées à l'initiative des membres.

DEUXIÈME SECTION

Transmission des signaux et de la parole par l'électricité. — Téléphone. — Chemins de fer.

1. Questions concernant la télégraphie.

Comparaison de l'emploi des piles et des machines en télégraphie.

Des meilleures conditions d'établissement des lignes télégraphiques aériennes, souterraines et sous-marines, sous le rapport de la conductibilité et de l'isolement.

Avantages et inconvénients de l'emploi des relais sur les grandes lignes.

Dispositions à adopter pour les paratonnerres des lignes télégraphiques. Avantages et inconvénients de l'emploi des relais sur les grandes lignes.

Dispositions à adopter pour les paratonnerres des lignes télégraphiques. Avantages et inconvénients des fils préservateurs.

2. Questions concernant la téléphonie.

Difficultés spéciales que présente l'installation des lignes téléphoniques. Causes des perturbations.

3. Questions concernant les chemins de fer.

Application de l'électricité au service de sécurité des chemins de fer.

Comparaison des systèmes de signaux automatiques et mixtes.

4. Questions réservées à l'initiative des membres du Congrès.

TROISIÈME SECTION

Applications industrielles de l'électricité.

1. Questions concernant l'éclairage électrique.

Mesure de l'intensité lumineuse des sources électriques. Comparaison des divers procédés photométriques. A défaut d'une unité absolue pour la mesure des intensités lumi-

(1) La solution de ces questions spéciales sera préparée par la discussion qui aura lieu dans les sections.

neuses, existe-t-il un type qui puisse être recommandé comme étalon international? Est-il possible d'établir des règles simples pour les mesures photométriques?

Comparaison des effets des machines à courants continus ou alternatifs.

Conditions spéciales à l'application de la lumière électrique pour l'éclairage des villes, des ateliers, des mines, des appartements, des phares, des navires, etc.

2. Questions concernant la transmission des forces à distance par l'électricité.

Emploi de l'électricité pour la transmission des forces à distance, faits connus et résultats acquis, difficultés à résoudre. Utilisation des forces naturelles au moyen de l'électricité.

Applications diverses.

3. Distribution industrielle de l'électricité.

4. Horlogerie et chronographie électriques. Appareils enregistreurs et instruments de précision. Application à la géodésie.

5. Électro-métallurgie et applications de l'électricité à la chimie.

6. Questions réservées à l'initiative des membres du Congrès.

TROISIÈME PARTIE. — CONFÉRENCES PUBLIQUES

Programme réservé.

Parmi les sujets qui pourraient être traités en conférence publique, la Commission signale spécialement les suivants :

1. Sur les mesures électriques.
2. Sur l'éclairage électrique.
3. Sur la transmission des forces par l'électricité.
4. Sur la téléphénonie et ses applications.
5. Électricité atmosphérique. — Paratonnerres.
6. Magnétisme terrestre.

M. PASTEUR AU CONGRÈS MÉDICAL INTERNATIONAL TENU A LONDRES

Puisque nous sommes dans les Congrès, consacrons un souvenir à celui qui vient de se terminer à Londres et où M. Pasteur, envoyé par le Gouvernement comme Président, a remporté la médaille d'honneur, comme ayant fait la communication la plus importante, celle des vaccins charbonneux appliqués à l'inoculation préventive. Dr Q.

« Deux séances furent consacrées à la question des *micro-organismes dans leurs rapports avec les maladies*, dit l'*Union médicale* :

L'honneur d'ouvrir le débat revenait de droit au professeur Lister, qui depuis plus de dix ans, par lui-même ou par ses nombreux disciples ou prosélytes, combat avec tant de succès les microbes dans le monde entier. On fut presque étonné de le voir se contenter de faire une leçon sur l'inflammation sympathique et la contre-irritation. Le professeur Bastian, qui vint ensuite, fit un remarquable discours, peut-être un peu trop agressif, et dirigé presque contre Lister. Son opinion que les micro-organismes peuvent provenir de changements dans le protoplasma de tissus subissant la dégénération ou la mortification (hétérogenèse) fut étayée par le récit de diverses expériences, et par des arguments solides, mais peut-être pas entièrement irréfutables.

A ce moment, la salle des séances était remplie de monde, et la discussion, qui avait été peu à peu en s'échauffant, atteignit tout à coup un degré très-élevé. Vous vous rappelez

les discussions quieurent lieu, il y a quelques années, entre MM. Bastian et Pasteur sur la genèse des microbes, et la retraite en déroute du savant anglais lorsque M. Pasteur, trouvant le vice capital de ses expériences, lui demanda : « Flambez-vous vos cornues? — Non, répondit M. Bastian. — Eh bien! flambez-les, et vous verrez que les microbes ne naissent pas tout seuls! »

Depuis lors, M. Pasteur n'avait pas revu M. Bastian. Les deux adversaires se rencontraient de nouveau. M. Pasteur, ne comprenant pas la langue anglaise parlée, pria M. Lister de lui expliquer en deux mots ce que disait M. Bastian. C'était, comprit-il, que les micro-organismes pouvaient être formés par l'hétérogenèse des tissus naturels. — Rappelez-vous les plus belles apostrophes de M. Pasteur, à l'Académie de médecine, contre M. Colin, et vous aurez une idée de celle qui atteignit M. Bastian. « Mais, mon Dieu! s'écria notre illustre mais irritable compatriote, en frappant du poing sur la table, ce n'est pas possible! Jamais, jamais, ajouta-t-il en pointant un index menaçant contre l'infortuné docteur Bastian, ces organismes ne se sont développés à moins d'exister préalablement à l'état de germes ou d'organismes. »

Le professeur Virchow montra combien il est essentiel que la relation des divers micro-organismes les uns avec les autres soit découverte. D'après lui, il serait possible, *par domestication*, de changer la nature de certains de ces organismes, et il rapporta de récentes expériences à l'appui de cette manière de voir.

Le lendemain, la question fut reprise à un point de vue un peu différent par le professeur Fokker, de Groningue, et le professeur Klebs, de Prague. Le discours du premier sur les relations des organismes microscopiques avec les maladies spécifiques, développait cette idée que les forces du micro-organisme, et même ses aptitudes pour le bien ou le mal, dépendent des conditions dans lesquelles il existe. Celui du second, lu en anglais par l'un des secrétaires, passa rapidement en revue les divers organismes microscopiques et les maladies qui paraissent être associées les unes aux autres. A cette discussion prirent encore part MM. Hueter, Pasteur, Jules Guérin, Burdon Sanderson, Watson-Cheyne, et quelques autres membres présentèrent des travaux : M. Vandyke Carter (de Bombay) (1); M. Béchamp (de Lille) (2); M. G. Harley (de Londres) (3); M. Osler (de Montréal) (4).

A la suite de cette discussion, le professeur Robert Koch, de Berlin, a fait voir, au moyen de la lampe de Drummond, une série de dessins photographiques admirables de netteté et montrant la présence des micro-organismes dans le sang et les tissus dans la septicémie, l'anthrax et d'autres maladies infectieuses. Quelques membres, attirés à King's College par le désir de voir quelque chose de nouveau (*anything new*, comme nous disons maintenant ici), furent récompensés de leur dérangement par le spectacle de la culture des micro-organismes que leur fit voir M. Koch. Celle-ci fut particulièrement intéressante en faisant ressortir les avantages de la culture dans ces corps solides. Dans une simple pomme de terre, M. Koch put montrer plusieurs couches de micro-organismes, contenant chacune un micro-organisme séparé, et en apparence pure de toute promiscuité. En employant ainsi un milieu solide, le mélange des microbes, si difficile à prévenir dans les liquides, est rendu presque impossible.

M. Vandyke Carter avait l'intention de présenter aussi quelques micro-photographies, montrant les différents aspects des spirilles dans le sang de la fièvre à rechutes; mais je ne sais s'il l'a fait, l'heure étant déjà très-avancée lorsque la discussion orale s'est terminée.

---

(1) *Sur les sporules du sang dans la fièvre de rechutes.*

(2) *Sur les microzymas au point de vue de la physiologie et de la pathologie.*

(3) *Sur le mode d'action des germes morbides dans la production des maladies du corps humain.*

(4) *Sur l'endocardite ulcéreuse et infectieuse.*

LES MALADIES DE LA PEAU CHEZ L'ENFANT ET LE VIEILLARD

Puisque nous sommes au milieu des médecins, profitons-en pour publier un article intéressant par son contraste. Nous faisons rarement de la clinique, et c'est M. Pasteur qui nous entraîne malgré nous à faire de la médecine. Dr Q.

(Deux Leçons de M. Guibout recueillies par M. Martinet, interne de service à l'hôpital Saint-Louis.)

I. — CARACTÈRE DOMINANT DES MALADIES DE LA PEAU CHEZ L'ENFANT.

Il en est, à certains égards, des plantes comme des maladies de la peau : les unes recherchent les terrains secs et rocailleux, les autres, au contraire, ont besoin, pour se développer, d'une terre humide, chaude et arrosée. C'est ainsi qu'en dermatologie vous trouvez des affections cutanées qui siègent dans des régions où la peau est sèche, aride, revêtue d'une couche épidermique épaisse; tel est le psoriasis, tel est le prurigo. D'autres dermatoses, au contraire, comme l'eczéma, comme l'herpès, comme l'impétigo, se plaisent davantage partout où la peau leur offre de la finesse, de l'humidité, d'abondantes sécrétions sudorales et sébacées.

Mais ce n'est pas tout : parmi les plantes, les unes appartiennent au printemps, les autres à l'automne. Bien différents sont les caractères des plantes qu'alimente la sève chaude et abondante du printemps, et les caractères de celles dont la poussée plus lente se contente de la sève moins abondante et plus froide de l'automne.

Il en est encore ainsi des dermatoses; les unes ont besoin, pour se développer, de la chaleur, de la vitalité exubérante du printemps de la vie, c'est-à-dire de l'enfance et de la jeunesse; pour les autres, il ne faut que la température refroidie de l'arrière-saison, de l'automne de la vie, c'est-à-dire de la vieillesse, car la vie humaine a aussi ses saisons bien tranchées.

Or, à ces deux extrêmes, à ces deux pôles de la vie, les maladies cutanées sont essentiellement différentes; la jeunesse et la vieillesse leur impriment les caractères les plus opposés; elles leur donnent l'aspect, le type, la physionomie, l'évolution les plus dissemblables. C'est là ce que je veux examiner avec vous. Aujourd'hui nous allons voir ce que sont les maladies de la peau dans l'enfance et dans la jeunesse, quel est leur caractère dominant, quel est leur cachet, quelle est leur forme la plus habituelle et quelles sont les indications thérapeutiques qui en découlent.

Mais, pour nous rendre compte des particularités que nous allons observer, voyons d'abord ce qu'est l'organisme de l'enfant. C'est dans cette étude préalable que nous devons aller chercher les causes, les raisons de la dermatologie spéciale du jeune âge.

Pour l'adulte, vivre c'est se maintenir dans un juste milieu entre l'augmentation et la déperdition, c'est conserver l'équilibre entre les recettes et les dépenses. Mais l'enfant, lui, a besoin de se développer, de s'accroître; il ne demande qu'à prendre des forces, à grandir, à pousser; il y a donc deux vies chez lui, l'une de conservation, l'autre d'accroissement. Tout dans son jeune organisme travaille en vue de ce développement; il en résulte une exubérance de forces, une suractivité prodigieuse. L'enfant est toujours en mouvement, sans un instant de repos, il est en proie à une agitation perpétuelle, et ses fonctions physiologiques, voyez comme elles sont actives, quelle ampleur et quelle fréquence a sa respiration, la respiration dite puérile, avec quelle facilité et quelle rapidité se fait sa circulation; aussi sa température est-elle plus élevée que chez l'adulte; tout en lui respire enfin la vie surabondante qui déborde.

Cependant les qualités ont leurs défauts; à côté du bienfait, il y a le danger, et nombreuses sont les maladies auxquelles l'enfant est exposé par le fait même de sa suractivité

physiologique, vitale. Ces maladies prennent, en outre, un caractère tout particulier; ce sont des maladies chaudes, aiguës, c'est le type inflammatoire qui domine en elles.

On trouve chez l'enfant toutes les affections dites pseudo-exanthématiques; quant aux exanthèmes véritables, la peau de l'enfant est leur terrain de choix, de prédilection. On peut considérer comme de véritables exceptions les enfants qui, par hasard, y ont échappé.

Si nous passons à l'examen des maladies des membranes muqueuses, nous sommes frappés de leur trouver les mêmes caractères inflammatoires. Les muqueuses ne sont-elles pas, en effet, la continuation du tégument externe qui ne fait que modifier sa structure en se réfléchissant pour aller tapisser les cavités? Elles s'enflamment avec la plus grande facilité et la plus grande fréquence; chez l'enfant, le coryza est, pour ainsi dire, perpétuel; on observe chez lui toutes les variétés de stomatites, aphtheuses, ulcéro-membraneuses, etc., et toute la série des angines, catarrhale, pultacée, herpétique, diphthéritique.

La muqueuse bronchique est souvent atteinte, et, dans bien des cas, de la façon la plus grave. Il n'est pas jusqu'à la muqueuse vulvaire qui ne présente elle-même cette inflammation désignée sous le nom de vulvite purulente et qu'on voit survenir chez les petites filles de un à six ans, en dehors de toute tentative criminelle et de toute irritation locale.

Ce que nous trouvons pour les muqueuses et pour l'organisme entier, nous le constatons aussi pour la peau; les affections de la peau, si remarquables par leur fréquence et leur variété, dans le jeune âge, ne le sont pas moins par leur type inflammatoire et leur évolution rapide.

A la fin du premier mois ou dans le cours du second, la tête se couvre de ces croûtes *laiteuses* ou *gourmes*, qui ne sont autre chose que de l'eczéma impétigineux; la face entière peut être masquée par une carapace croûteuse; c'est là une affection des plus communes.

L'enfant a des formes arrondies; il les doit au développement considérable du tissu graisseux sous-cutané; sa peau, dans ces conditions, est en contact, en opposition, en frottement avec elle-même, elle présente des plis souvent très-marqués, et cette disposition l'expose aux inflammations érythémateuses purifluentes, aux diverses formes de l'intertrigo.

Chez l'enfant, le coup de soleil, l'érythème solaire est très-commun, et, si c'est le froid qui agit sur lui, il se produit l'érythème *pernio* ou engelure, inflammation de mauvaise nature, désorganisation confinant à la gangrène.

Le strophulus, vulgairement appelé *feu de dents*, couvre souvent le corps de l'enfant de ses papules blanches, entourées à leur base d'un cercle inflammatoire.

On lui voit aussi très-souvent l'urticaire, qui n'a pas ici sa raison d'être, dans un trouble quelconque des fonctions digestives. Il faut en chercher la cause dans une disposition spéciale de la peau de l'enfant à se congestionner, par suite de sa finesse, de son impressionnabilité et de la richesse de son réseau capillaire.

Le grand nombre des glandes sudorales et sébacées et l'abondance de leur secrétion exige, chez l'enfant, de très-grands soins de propreté; sinon, les produits sécrétés, outre l'irritation qu'ils occasionnent par leur présence, répandent une odeur fétide.

C'est donc uniquement dans sa structure anatomique que la peau de l'enfant doit sa facile tendance à l'inflammation. Elle y est aidée, en outre, par la suractivité fonctionnelle des organes internes, toujours prêts à dépasser la limite physiologique.

Mais ici il me semble voir se dresser l'imposante figure de l'illustre Bazin; il m'arrête et me dit que strophulus, engelures, intertrigo, croûtes d'impétigo ne sont pas des lésions inflammatoires, mais scrofuleuses, et que ce sont des *scrofulides* qu'il appelle *primitives*, *bénignes*, *superficielles*. Et Bazin tenait tellement à cette théorie, il la croyait si vraie, si conforme à une saine interprétation des faits, qu'il a divisé ces prétendues scrofulides en trois groupes : 1° exsudatives, eczéma, impétigo; 2° érythémateuses: engelure; 3° boutonneuses : lichen ruber, strophulus.

Devons-nous accepter ces idées de Bazin? Malgré tout le respect dont nous entourons

la mémoire de ce grand médecin de l'hôpital Saint-Louis, je n'hésite pas à déclarer, à la suite de M. Hardy, que cette théorie n'a pas pour elle la vérité.

D'abord, si ces affections étaient de nature scrofuleuse, il en résulterait que tous les enfants sont des scrofuleux, car presque tous, pour ne pas dire tous, en sont atteints. Assurément on les rencontre quelquefois chez des enfants scrofuleux, mais elles n'ont alors aucun caractère spécial. Or, il est impossible d'admettre que la même affection, sans aucun caractère différent, soit tantôt scrofuleuse et tantôt non scrofuleuse.

De plus, il est impossible d'admettre qu'une diathèse aussi grave, aussi profondément implantée dans l'organisme, aussi chronique dans son évolution, aussi torpide dans ses allures, aussi longue dans sa durée, soit représentée par des lésions aussi fugaces, aussi superficielles et qui guérissent sans aucun traitement diathésique. Donc ce sont bien là des lésions idiopathiques et purement inflammatoires.

La diathèse herpétique existe chez l'enfant, elle y apparaît de la deuxième à la cinquième année et s'y manifeste presque toujours par des affections à caractère inflammatoire, à sécrétion humide, à forme aiguë, telles que l'eczéma, l'impétigo, l'ecthyma. Les herpétides à forme chronique, telles que le prurigo, le psoriasis, ne s'observent presque jamais chez l'enfant.

La syphilis n'épargne pas l'enfant; elle l'atteint souvent jusque dans la vie intra-utérine, où elle le tue; la plupart des fausses couches, par suite de la mort du fœtus, en sont la conséquence. Si le fœtus résiste à son action délétère et qu'il naisse vivant, ses diverses manifestations se succèdent rapidement dans la première enfance, et la terminaison fatale en est souvent la conséquence.

Par contre, si la maladie marche vers la guérison, c'est avec la même rapidité qu'on voit s'opérer son heureuse évolution.

C'est ordinairement dans les trois ou quatre premières années de la vie qu'apparaît la scrofule; elle attaque d'abord la muqueuse nasale, puis les paupières. Ce n'est que plus tard que les ganglions lymphatiques s'engorgent et suppurent, et c'est au delà de l'enfance, dans l'adolescence et l'âge mûr, que les lésions scrofuleuses atteignent leur plus haut degré de gravité et consomment leurs désastres.

Mais voici d'autres affections d'un type bien différent : le pemphigus, l'ecthyma, le rupia surtout. Il paraît étonnant de les renconter chez l'enfant; elles ne semblent pas faites pour lui, ce sont les lésions de la cachexie. Cela est vrai, mais ne savez-vous pas que l'enfance a aussi sa vieillesse et sa cachexie? Qui de vous n'a pas vu déjà de ces pauvres petits êtres rabougris, ratatinés, dont la figure couverte de rides et la peau jaune, flétrie, inspirent le dégoût et la commisération? Est-il rien, en effet, de plus hideux à voir qu'un vieillard de six mois ou de deux ans? Eh bien! ces malheureux petits êtres qui, par suite d'une nourriture mauvaise et insuffisante, d'une hygiène déplorable, de la malpropreté, de la misère, en sont arrivés à ce degré de déchéance organique, seront atteints des lésions cutanées symptomatiques de la cachexie. Ce ne sont plus des enfants, ce sont déjà des vieillards; rien d'étonnant donc qu'ils aient les maladies de la vieillesse. Il est tout naturel qu'on observe chez eux l'ecthyma, le pemphigus et le rupia de la cachexie.

Ainsi le caractère général des affections de la peau chez l'enfant, c'est l'inflammation, c'est la forme aiguë, c'est l'évolution rapide. Si tel est, en effet, le caractère dominant de la dermatologie infantile, il en résulte que la thérapeutique de ces maladies doit être une thérapeutique antiphlogistique, émolliente, qui se résumera en révulsifs intestinaux, boissons tempérantes, bains émollients répétés et applications de cataplasmes de fécule de pommes de terre, de poudres siccatives et isolantes, et tel est le traitement qui convient à des affections ayant le plus souvent le type aigu, inflammatoire et se développant sur une peau fine, impressionnable et possédant tous les éléments favorables au développement de tout ce qui est phlegmasique.

II. — Caractère dominant des maladies de la peau chez le vieillard.

Nous avons parlé, dans notre dernière leçon, des affections cutanées chez l'enfant, et nous avons dit que l'inflammation était leur caractère dominant.

Aujourd'hui, je veux dire ce que sont les maladies de la peau chez le vieillard, quelle est leur physionomie la plus habituelle, quel est leur caractère propre, et quel est le traitement qui leur convient.

Nous procéderons ici comme précédemment, et c'est dans l'étude de la constitution, du tempérament des vieillards, que nous irons chercher l'explication des caractères inhérents à la dermatologie de la vieillesse.

A ce point de vue, quel contraste entre l'enfant et le vieillard! Chez l'enfant, nous sommes au printemps de la vie, tout est vivace, chaud, exubérant de vitalité; chez le vieillard, au contraire, nous sommes à l'automne, à l'hiver, au déclin de la vie, et tout est froid, glacé, sans sève et sans vigueur. L'enfant, pour suffire à sa conservation et à son accroissement, est doué d'une vitalité surabondante; ses organes sont remplis d'un sang chaud, riche et généreux, dont rien n'entrave la circulation rapide; sa peau, fine, est fortement vascularisée et abondamment pourvue de glandes lubrifiantes.

Pour les vieillards, depuis longtemps la vie d'accroissement n'existe plus; il ne s'agit plus pour lui que de se conserver, que de résister à sa propre désorganisation, que de retarder le plus possible sa marche descendante sur les pentes de la vie. Tout en lui est fané, flétri, refroidi; ses foyers organiques semblent éteints; la respiration se fait mal, à travers des bronches obstruées par les produits muco-purulents d'un catarrhe chronique, habituel. Trop souvent l'emphysème, ou d'anciennes lésions pulmonaires, enlèvent à l'hématose une notable partie de son champ déjà restreint. Les orifices du cœur sont rétrécis, ou insuffisamment fermés; les veines dilatées, variqueuses. Les artères, athéromateuses, presque ossifiées ont perdu leur souplesse. La peau, amincie. ridée, parcheminée, est sans élasticité; elle est desséchée; les sécrétions sudorale et sébacée ne se font plus. Il n'y a plus rien qui puisse réagir contre les influences morbides, rien qui puisse favoriser le développement d'une inflammation; c'est un terrain stérile, ingrat, incapable de s'enflammer.

Aussi les lésions phlegmasiques ne s'y observent plus. On n'y voit presque jamais d'affection idiopathique de cause externe, à type aigu, à évolution rapide.

Les changements de saison n'ont plus d'influence; le printemps, le commencement de l'été n'amènent plus l'apparition de ces affections exanthématiques et pseudo-exanthématiques, si fréquentes chez l'enfant à cette époque de transition.

Les exanthèmes véritables deviennent une rareté; quelquefois le vieillard est atteint de variole, mais presque toujours c'est dans le cours d'une épidémie, et c'est sous la forme la plus grave, variole noire, hémorrhagique, qu'elle se présente.

Le soleil peut impunément darder ses rayons sur le vieillard; il ne lui amène plus ni érythème, ni érysipèle; en fait d'érythème, le vieillard n'a plus guère que l'érythème paratrimme, érythème de mauvaise nature, prélude de la désorganisation et de la gangrène.

Quant à l'érysipèle, il n'est presque jamais franc et inflammatoire; d'emblée, il anéantit les forces et amène un état général mauvais; c'est un érysipèle erratique, à teinte livide, et souvent enclin à se couvrir de plaques de sphacèle. La peau du vieillard, sans vitalité, sans force de réaction, et déjà refroidie, ne résiste pas à l'action du froid, qui achève de la désorganiser et qui la frappe d'emblée de gangrène, sans y développer cette inflammation spéciale connue sous le nom d'engelure ou d'*érythème pernio*.

Cette dépression des forces vitales, cet alanguissement, cette altération de toutes les fonctions physiologiques, ce dépérissement constituent un état particulier, qui a reçu un nom spécial; on l'appelle la *cachexie*, et le vieillard est sous le coup de la plus irrémédiable des cachexies, de la cachexie sénile.

Or, les affections cutanées du vieillard reflètent cet état, elles en sont la traduction et la conséquence.

Quels sont donc les caractères des affections cutanées caractéristiques? Il y en a trois principaux :

1° Elles sont *ulcératives;* elles amènent plus ou moins rapidement la destruction, la désorganisation du tissu cutané ;

2° Elles sont *atoniques;* l'atonie leur appartient en propre et les distingue. Quand une ulcération existe sur une peau d'enfant, il se produit, en vertu de la vitalité toute-puissante de cette peau, un travail de réparation rapide ; il s'établit une suppuration de bonne nature, le pus est louable, et les tissus sont reconstitués par un travail réparateur. Chez le vieillard, au contraire, l'organisme ne réagit plus ; la peau, déjà désorganisée, ne peut plus fournir tout ce qui est nécessaire à sa réparation ; aussi le travail cicatriciel des lésions cutanées est-il éminemment lent, difficile, souvent même impossible, faute des éléments organiques nécessaires ;

3° Enfin les affections cachectiques sont remarquables par leur *chronicité.* Autant le travail de réparation est actif, presque aigu chez l'adulte, et surtout chez l'enfant, autant, chez le vieillard, il est lent et torpide. Le plus souvent les ulcérations s'éternisent dans un *statu quo* désespérant, quand elles ne s'agrandissent pas de plus en plus.

Maintenant que nous connaissons leurs caractères généraux et distinctifs, étudions séparément chacune de ces affections cachectiques, au point de vue de leur aspect extérieur, de leur marche et de leur influence sur l'économie.

Avant d'aller plus loin, laissez-moi vous dire qu'elles ont un siége commun, les membres inférieurs. On compte six affections cachectiques ; ce sont : le pemphigus, le rupia, le prurigo, l'ecthyma, le purpura et l'ulcère.

1° Le *pemphigus* du vieillard affecte le type chronique, sa durée est indéfinie ; il n'y a à la fois, le plus souvent, qu'une seule bulle (*pemphigus solitarius, succcessivus*) ; mais la lésion, peu importante par elle-même, se reproduisant sans cesse, finit par causer une déperdition assez notable, sans abattre ni détruire les forces.

2° Le *rupia* se manifeste par des croûtes larges, aplaties, et entourées d'un cercle ulcéré qui tend à s'étendre par la gangrène (*rupia escharotica*). Il s'en écoule une sanie d'une fétidité repoussante, et, quand ces lésions sont nombreuses et couvrent et détruisent une peau déjà détériorée par la sénilité, à quels désordres locaux et généraux ne doit-on pas s'attendre ! et quelle source d'épuisement rapidement fatal !

3° Le *prurigo*, lui, ne désorganise pas la peau ; mais croyez-vous que la santé générale, déjà épuisée, ne va pas s'épuiser davantage, par suite des démangeaisons atroces du prurigo, de la perte d'appétit et de sommeil qui en sont l'inévitable conséquence ? Ce prurigo, né de la cachexie, devient à son tour une cause nouvelle et une aggravation de cette cachexie qui lui a donné naissance, et dont il va précipiter le dénouement fatal.

4° Le *purpura* siége principalement aux membres inférieurs ; ses taches rouges n'ont pas la teinte vive qu'elles ont chez l'enfant ; elles sont blafardes et plus pâles, elles ne disparaissent pas aussi vite ni aussi complétement, elles persistent indéfiniment, car, une fois le sang extravasé, il n'y a plus assez de forces vitales pour qu'il soit repris par le torrent circulatoire.

5° L'*ecthyma* nous montre ses pustules grisâtres, laissant à leur suite des croûtes épaisses, larges, et au-dessous d'elles des surfaces profondément ulcérées ; sa durée est d'ordinaire très-longue (ecthyma *cachecticum*).

6° Quant aux ulcères des jambes, vous les connaissez ; vous savez quel est leur fond sanieux, grisâtre ; quelle est leur tendance à s'élargir de plus en plus par le sphacèle de leur fond et de leurs bords ; — vous savez combien il est difficile d'arrêter leur progrès et d'y ranimer un peu de vitalité pour un travail cicatriciel, bien difficile à obtenir.

Telles sont les affections cachectiques chez le vieillard.

Cependant, il ne faudrait pas aller jusqu'à l'exagération et laisser croire que tous les

vieillards en sont arrivés à ce point de débilité, de dégradation physique. La vieillesse ne se présente pas toujours sous cet aspect épouvantable, et vous avez vu certainement des hommes qui, à un âge très-avancé, ont conservé une santé parfaite et un état général satisfaisant.

Aussi ne trouvons-nous pas toujours chez le vieillard des lésions cachectiques.

On observe chez le vieillard des manifestations et des diathèses syphilitiques, herpétiques et scrofuleuses.

Ces manifestations conservent leurs caractères pathognomoniques; la syphilis, sa teinte cuivrée; la scrofule, sa couleur lie de vin. Cependant, par ce seul fait qu'elles existent chez le vieillard, elles empruntent au terrain qui les produit une manière d'être spéciale qui en modifie l'aspect. C'est comme si l'on transplantait une plante qui a besoin d'un terrain fécond et d'une température chaude dans un terrain sec et dans un climat froid.

Ce sera toujours la même plante, mais elle sera modifiée, amoindrie par un sol et par un climat qui ne sont pas faits pour elle.

Il en est de même pour les maladies de la peau.

Chez les enfants herpétiques, ce sont les lésions à type aigu que l'on voit se développer; chez le vieillard, au contraire, vous ne voyez presque jamais un herpès aigu, primitif, un eczéma rubrum, confluent primitif. Les eczémas ne sont le plus souvent que d'anciens eczémas qui étaient mal éteints et qui se réveillent.

Comme lésions primitives, il n'y a guère que les affections dites sèches qui choisissent la peau du vieillard pour s'y développer; le psoriasis, par exemple, qui n'a pas besoin d'une vitalité fort active, et encore n'offre-t il pas chez le vieillard ses écailles brillantes et nacrées; c'est un psoriasis sans force; ses squames sont minces, sans reflet, sans épaisseur, sans adhérence. Le vieillard ne peut même pas fournir à ce psoriasis les éléments d'un développement normal. Tel le sommet de la montagne, devenu aride, peut à peine nourrir un sapin rabougri, quand le même arbre trouve, au pied de cette même montagne, un sol riche et fécond qui lui donne force et vigueur.

La syphilis, quand elle frappe le vieillard, ce qui est rare, il faut le reconnaître, conserve son cachet extérieur, notablement modifié par l'âge cependant.

C'est ainsi que son évolution secondaire se fait tardivement, elle se traîne. Le plus souvent, la syphilis est ancienne; c'est un réveil, un retour; ce sont des tubercules qui, sous une influence quelconque, s'ulcèrent après être demeurés longtemps sans réaction, sans vie; ce sont encore des exostoses tibiales ou claviculaires; en somme, la syphilis est presque toujours un legs, un héritage du passé.

La scrofule n'est plus de l'âge du vieillard; il peut présenter des cicatrices difformes, des traces indélébiles de lésions scrofuleuses qui ont évolué dans le passé, mais la santé générale n'est nullement troublée pour cela. Le vice scrofuleux a marqué son passage; mais, depuis de longues années, il a quitté ce terrain, qui ne lui convient plus. Cependant, des lésions scrofuleuses anciennes peuvent apporter au vieillard une nouvelle dose de cachexie et une cause nouvelle de dépérissement par les troubles qu'elles peuvent occasionner.

Quel pronostic devons-nous porter quand il s'agit d'une affection cutanée chez le vieillard? Un pronostic grave. N'oublions pas que ces affections sont souvent le produit de la cachexie et qu'elles ne font qu'aggraver cet état misérable qui les a fait naître.

Quant au traitement que vous devez prescrire, il ressort tout naturellement de l'exposé des considérations dans lesquelles je suis entré. Aux affections inflammatoires de l'enfant, nous avons opposé un traitement antiphlogistique; combattons, au contraire, les lésions cachectiques de la vieillesse par un régime tonique, reconstituant par excellence. Avant tout, occupons-nous de la santé générale; soutenons, par une alimentation réparatoire, les forces qui s'en vont; excitons l'appétit par le quinquina, par les amers, par le fer, par les alcooliques pour réchauffer cette existence qui s'éteint.

S'agit-il du traitement local, traitons ces ulcères atoniques par des applications d'onguent styrax ou de toute autre pommade excitante; arrosons-les d'alcool, de thymol, de

vin aromatique; en un mot, ramenons la vie là où elle n'est plus. N'hésitez pas à promener le fer rouge sur ces surfaces modifiées, sur ces bords calleux et sans vie; cautérisez-les pour y ramener un peu de vitalité.

En résumé, le caractère dominant de la dermatologie du vieillard, c'est la *cachexie*, qui se manifeste par la tendance à l'ulcération, par l'atonie et par la chronicité des lésions cutanées.

OBSERVATIONS SUR LES GOMMES, RÉSINES ET CIRES

Par C.-G. Warnford Lock.

Les courtes notes qui suivent, extraites des journaux de voyages récents, méritent une reproduction générale.

Gomme du Sénégal. — C'est le produit des acacias qui croissent dans le voisinage du Sahara. Au moment où les vents sévissent avec fureur, la gomme sort de l'écorce des arbres qui semblent pleurer; elle se solidifie en plein air. La quantité de cette liqueur dépend de la force et de la durée du vent. En 1871, la production était de 3,161,906 kilogrammes.

Mpafu. — C'est un gros arbre produisant une résine-gomme, d'odeur agréable, très-estimée des naturels de Victoria Nyanza.

La gomme arabique est fournie par l'*Acacia gummifera* (*Mimosa gummifera, Acacia coronillæfolia, Mimosa coronillæfolia, Sassa gummifera*). C'est une plante assez peu connue du Maroc; elle abonde sous forme de buisson épineux dans la basse région du sud et de l'ouest du Maroc, d'après le témoignage des indigènes qui l'appellent *alk tlah.* Il ne paraît pas que l'on recueille la gomme dans la portion occidentale du domaine qu'elle occupe au sud du Maroc, mais à Demnet, d'où elle est transportée à Mogador. Peut-être est-ce dans les plus chaudes et plus arides régions de l'intérieur que la gomme est produite en quantités qui invitent à la récolte. Quoi qu'il en soit, cette gomme sort seulement pendant la chaleur, pendant les mois chauds de juillet et août, et augmente en raison de l'élévation de température et du dépérissement de l'arbre; elle est moindre après un hiver humide et dans un été doux.

D'après certains calculs, la gomme arabique du Maroc proviendrait de l'*Acacia arabica*, que l'on trouve au Sénégal; mais toutes les recherches qu'a pratiquées le consul royal Drummond Hay, pour Hooker et Ball, donnent lieu de croire que cette plante, l'*alk awærwhal* des Arabes, ne se rencontre pas à Sus. Aucun arbre pareil n'existe au nord, ni au sud des montagnes de l'Atlas; sa gomme est apportée du Soudan et a une qualité inférieure à celle de l'*Acacia gummifera.* Il est établi, en outre, que cette dernière espèce croît principalement dans les provinces de Blad Hamar, Rahamma et Sus.

Elemi. — On l'apporte d'ordinaire en vastes tablettes à Bembe (Afrique occidentale); elle abonderait, dit-on, à une distance qui n'exige pas beaucoup de journées.

Jutahy-Seca. — Résine ou gomme qui sort de l'écorce de l'arbre jutahy, du Brésil (*Hymenæa mirabilis*); on l'emploie généralement pour le vernissage de la poterie du pays.

Copal. — La gomme rouge, copal, est presque entièrement le produit de la contrée de Mossoulo (Angola); toutefois, on la retrouve plus loin, au nord, par exemple, à la Grande-Mangue. Jusqu'en 1858, c'était un grand objet d'exportation d'Ambriz en Amérique; mais la guerre a coupé court à ce commerce. Si l'on en croit les rapports des indigènes, on la rencontre sous un sol d'argile dure, très-ferrugineuse, à une profondeur de quelques pouces à 2 pieds. La couche est probablement plus épaisse, mais les indigènes sont trop paresseux pour s'en inquiéter. La gomme se présente en masses plates, irrégulières, me-

surant jusqu'à plusieurs livres. Les naturels piochent pendant et après les dernières et très-fortes pluies, en mars-mai, et tempèrent l'exportation pour maintenir le prix. Ce ne sont pas des arbres, mais il n'y a point d'arbres; c'est simplement du gazon. L'autre abonderait, dit-on, dans les bois avoisinant le désert d'Usambara (Afrique orientale), mais ne s'étendrait pas plus loin dans l'île.

La région sillonnée par la nouvelle route qui part de Dar-es-Salaam et traverse le pays de Wazamaro, possède un dépôt considérable de copal-gomme que l'on recueille en maints endroits.

Cette résine fossile n'apparaît, même dans les plus riches fouilles, qu'à l'état de petites pièces, comme si elle était le produit d'arbres isolés. Les naturels semblent travailler la contrée maintenant d'une manière méthodique; ils pratiquent des trous d'essai, et, s'ils rencontrent des traces de résine, ils exploitent à fond le gisement. En maints endroits, on a exécuté des fouilles d'essai, puis abandonné la place comme stérile, bien qu'on eût extrait à quelque distance un fragment. La résine fossile, maintenant trouvée sous terre ordinairement dans un sol rouge, sablonneux, est sans doute le produit de cette espèce d'arbre qui existe encore dans ces jungles et qui maintenant produit une qualité inférieure de résine. La différence de ces deux produits semble être due aux modifications chimiques ou moléculaires survenues avec le temps. L'arbre copal croît à travers le pays d'Uzamaro et n'est nullement limité à la côte maritime; mais est même plus abondant dans l'île au delà de la première ligne de côtes. Cependant, on n'entrevoit pas où la formation ancienne de pierre à chaux de l'intérieur fait son apparition.

Mastic de Chio. — La région fertile en mastic de Chio est généralement plate et pierreuse, entrecoupée de petites collines et rarement sillonnée de cours d'eau. Les pluies détruisent la récolte; la gelée est rare, mais est très-redoutable. La résine est produite par le *Lentiscus Pistachia*. Les principaux villages mêlés à cette industrie sont Calimassia, Saint-Georges (au sud d'Anabatho), Nénita, Mesta et Kalamoti, sans compter une douzaine environ de villages de faible importance. Le mastic se présente sous forme de grains blancs qui varient en grosseur du pois à une tête d'épingle. Les arbrisseaux qui le produisent s'élèvent à peu près à hauteur d'homme. On le rencontre également en Afrique et en Arabie, mais il y est toujours de qualité inférieure; on n'a pas fourni une explication satisfaisante de ce fait.

En juillet-août, on pratique un grand nombre d'incisions sur les tiges des arbrisseaux, et on les renouvelle trois ou quatre fois. On vient alors à maintes reprises recueillir la résine qui découle. Une ondée à ce moment-là est désastreuse, car elle entraîne au loin la résine. Il y a quatre qualités de mastic :

1° Le gâteau de mastic se présente sous forme étendue, il est réputé le meilleur par les connaisseurs; il se vend surtout pour les sérails; les femmes turques mâchent, en effet, le mastic; son prix est de 120 à 130 piastres, et même davantage, par poids de 1300 grammes;

2° Le mastic formant de grosses larmes vaut ordinairement de 90 à 100 piastres;

3° Le mastic formant de petites larmes ou perles vaut de 70 à 85 piastres, et s'emploie dans l'industrie;

4° Le mastic mélangé de morceaux de plomb et de sable sert à composer *l'eau-de-vie de mastic*, liqueur turque bien connue sous le nom de *raki*. Pour cette composition, on digère le mastic dans l'eau-de-vie obtenue des grappes sèches, on distille de nouveau le produit et on le parfume avec de l'anisette et du sucre. Les meilleurs mastics sont employés dans le Levant; l'Europe importe les qualités inférieures pour le vernissage.

Térébenthine de Chio. — Produit du *Terebinthus pistachia*. Celle qui découle de l'arbrisseau est très-blanche et aromatique, mais la quantité en est restreinte.

Gomme élastique (du *Ficus elastica*). — La récolte de la gomme en Asie souffre de graves restrictions en ce qui concerne tous les arbres destinés à la charpenterie, mais ne peut

être violentée quand il s'agit d'arbres disséminés. La plantation de gomme de Chærdwar mesure une étendue de 80 milles carrés. L'exportation à Liverpool, en 1871, était de 260 tonnes $^2/_5$, valant 8[liv. st.].340. D'immenses forêts de ces arbres existaient sur les deux rives du Subansiri et au bord d'autres cours d'eau, mais le traitement sans soin de la part des naturels exploiteurs des forêts a ruiné ces dernières. En 1876, a cessé la ferme de ces forêts, mais actuellement il y a peu ou point de gomme élastique dans les plaines du pays de Lakkimpur.

L'arbre croît à hauteur de 15 à 35 pieds, et son quart de circonférence, lors de l'incision, mesure de 18 pouces à 6 pieds. Une bonne récolte à première incision d'un arbre est de 35 à 40 livres de gomme élastique. L'arbre reste ensuite intact pendant trois ou quatre ans; la seconde récolte est beaucoup moindre. D'après les calculs, les forêts de Cachar pouvaient produire plus de 174,000 kilogrammes de gomme élastique par an. Ce qui est certain, c'est que les arbres rendent le mieux pendant les pluies.

De gomme élastique, 20 millions de livres sont annuellement exportées de Para (Brésil), principalement tirées de la *Siphonia elastica*, mais on admet quelques autres espèces. La plus haute récolte de chaque arbre est un quart de pinte. Dans la douce saison, de février en juillet, la gomme fait, pour ainsi dire, défaut, et les incisions s'arrêtent.

Les arbres sont susceptibles de croître sur la terre ferme, une fois plantés, mais leurs semences sont portées par nature à se déposer dans des marais bas. Les arbres convenablement plantés et entretenus rendent bien en quinze ans. Le Brésil voit diminuer peu à peu sa gomme élastique; les récolteurs vont maintenant aux Tocantins, à Madeira, à Parus, au Rio-Negro, pays qui, bientôt aussi, seront dégarnis. Le procédé de Straus pour préparer la gomme élastique, au lieu d'enfumer, consiste à verser du lait dans une solution d'alun; ce procédé, qui est reconnu supérieur, n'est pas adopté.

Les plantes de gomme élastique croissent sur les versants des monts Cameroons (Afrique de l'ouest), mais la population n'en apprécie pas la valeur. Elles abondent sur le Djour, dans la province de Bahr-el-Ghazal. Les naturels de l'empire de Maruta-Mabunda, sur le haut Zambèze, trafiquent de la gomme élastique avec les tribus de l'Ouest.

La vigne *Landolfia* est renommée depuis Pangani jusqu'à Handei (dans l'Usambara, Afrique de l'Est), et, à Magila, la gomme est emballée pour l'exportation.

La plante grimpante gigantesque, la *Landolphia*, vient principalement sur les arbres qui avoisinent les cours d'eau et fleuves dans l'Angola et le Congo. Il sort un jus laiteux après incision ou blessure, mais il ne coulera pas dans un vase destiné à le recueillir, car il se dessèche totalement de manière à former une croûte sur la blessure, et l'écoulement est suspendu.

Les noirs le recueillent en pratiquant de longues incisions dans l'écorce avec un couteau, et, quand le jus laiteux sort, ils en imbibent continuellement leurs doigts et essuient ces derniers sur leurs bras, épaules et poitrines, jusqu'à formation d'un épais dépôt. Ils grattent ensuite leurs corps et découpent le produit en petits carrés, qui, dit-on, sont bouillis dans l'eau. Depuis Ambuz, le trafic de la gomme s'étend entièrement dans le Sud, jusqu'au cours d'eau le Quanza, où sont exportées des quantités considérables.

Sur l'espace de 20 milles de la côte, depuis Liava et l'estuaire de Lindi (Masasi et Rovuma, Afrique de l'Est), la forêt se compose presque entièrement de vignes de gomme élastique, fournissant un abondant approvisionnement de bonne gomme élastique. A présent les naturels recueillent ce produit d'une manière bizarre. Ils tailladent les plantes, récoltent la gomme lorsqu'elle sort sous forme liquide; elle se dessèche fortement après une courte exposition à l'air. On la roule en ballots analogues à des oranges et elle est prise à Lindi, où ce qui vaut de 7 à 8 dollars en coûte 2. La largeur de cette ceinture fertile est de 15 à 20 milles sur le lac Victoria (Afrique centrale), il y a une ou deux espèces d'arbres qui produisent du caoutchouc de bonne qualité.

Le docteur Kirk a précisément déterminé avec soin la plante qui produit la meilleure gomme élastique de l'Afrique orientale, et a obtenu des semences de l'espèce pour acclimater cette dernière dans l'Inde. Elle se présente en grande abondance le long de la nouvelle route qui part de Dar-es-Salaam, dans la direction ouest-sud occidentale, sur l'es-

pace d'environ 100 milles vers l'intérieur de l'Afrique orientale, à travers le pays de Wazamaro; elle souffre apparemment, mais peu, sauf dans le voisinage immédiat des villages, du procédé grossier employé par les naturels. En maints endroits, un naturel peut encore récolter 3 livres de gomme par jour. Il y a cinq espèces de gomme : une seule mérite d'être récoltée.

Gommes élastiques et guttas de Bornéo et de Soulon. — Les Kadyans et leurs voisins de Murut récoltent une quantité de gutta-percha et de gomme élastique dans les forêts circonvoisines. Les gommes sont ensuite façonnées en blocs ou en ballots et expédiées pour la vente à Labuan. La gutta s'obtient de quatre ou cinq espèces du genre *Isonandra*, arbres de forêt tout à fait larges. Les arbres sont abattus et leur écorce est entamée à intervalles de deux pieds; le jus laiteux ou sève est recueilli dans des vases formés de feuillages ou de coquilles de noix de coco. Le jus cru est durci dans des pièces de marbre ou des briques au moyen de l'ébullition; il est d'ordinaire mélangé de 20 pour 100 de rognure d'écorce. Les commerçants chinois, qui achètent la gutta aux récolteurs, refuseraient, dit-on, la marchandise pure par préférence pour celle qui contient de l'écorce à laquelle est due principalement la couleur rouge.

La gomme élastique dans les régions nord-ouest de Bornéo est le produit de trois espèces de plantes grimpantes connues des naturels sous le nom de *Manoougan*, de *Manoougan putih* et de *Manoougan manga*. Leurs tiges sont longues de 52 à 100 pieds, et leur diamètre dépasse rarement 6 pouces; l'écorce est ridée et colorée gris ou brun rougeâtre. Les feuilles sont oblongues, vertes et lustrées; les fleurs sont portées en grappes axillaires et remplacées par des fruits jaunes, de la grosseur d'une orange, qui contiennent des semences grosses comme des fèves, chacune enfermée dans une section du fruit couleur abricot. Ces fruits ont un parfum délicieux et sont très-prisés des naturels. Les tiges des plantes grimpantes de la gomme élastique sont également fendues pour faciliter la récolte du jus crémeux, qui est ensuite coagulé en ballots grossiers par addition de sel de nipa.

Les arbres de gutta abattus gisent dans toutes les directions de la forêt, et les Willughbeias qui produisent la gomme sont de même graduellement, et évidemment on ne s'attaque pas aux plus petits, exterminés par les récolteurs au Bornéo, ainsi qu'à travers toutes les autres îles, et, dans la Péninsule, où ils abondent également.

On pensait réellement que la gutta-percha était le produit d'une seule espèce d'arbre (*Isonandra gutta*), mais celle qu'on obtient de la région de Lawas est formée de sèves mélangées d'au moins cinq espèces, les jus d'un *Ficus*, d'une ou deux espèces d'*Antocarpeæ*, étant assez souvent ajoutés pour la sophistication. La *gutta soosoo* de Bornéo, ou gomme élastique, est, de son côté, les sèves mêlées de trois espèces de Willughbeia avec les laits de deux ou trois autres plantes fallacieusement introduites pour augmenter la quantité.

Les arbres de la gutta parviennent lentement à maturité et se propagent difficilement, si ce n'est par semence. Les Willughbeias, d'autre part, croissent rapidement et se prêtent beaucoup aux procédés de propagation végétatifs et séminals. Dès lors, ils sont particulièrement dignes de l'attention du gouvernement de l'Inde, où ils peuvent sans doute prospérer.

Il y a évidemment encore plusieurs milliers de tonnes de gomme élastique et de gutta dans les bois de Bornéo, mais comme les arbres sont tués par les récolteurs, sans perspective de les remplacer, la source du produit doit s'éloigner toujours davantage des marchés et les prix hausseront en conséquence. Les commandes de gomme élastique, à Bornéo, sont de date très-récente; cependant, en maintes régions, l'approvisionnement est déjà positivement augmenté.

A Assam, à Java, en Australie, la gomme élastique est fournie par le *Ficus elastica*, qui est cultivé à dessein. Il y a plusieurs espèces juteuses de *Ficus* dans les forêts de Bornéo qui, grâce à un traitement scrupuleux, peuvent rendre avec usure. Les forêts de la Malaisie, qui représentent la famille du fruit pain, méritent aussi examen, attendu qu'une excellente gomme élastique est extraite de la *Castilloa elastica*, plante de l'Amérique du Sud, de cet ordre.

Laque. — Sécrétée par un insecte (*Coccus lacca*) sur les branches et rejetons d'arbres des jungles, principalement du *Khusum* (*Schleichera trijuga*), du *Plas* (*Butea frondosa*) et du *Bier* (*Ziziphus jujuba*). La laque produite par la première espèce est plus estimée que celle des deux autres. Sur une certaine étendue, la laque se présente, pour ainsi dire, spontanément, et est récoltée par les tribus forestières qui la vendent aux foires et aux bazars. Là, toutefois, où règne un trafic régulier de la colle-laque, la propagation de l'insecte est constamment entretenue par ceux qui désirent une récolte certaine et abondante. Cette propagation s'opère en rattachant de petits rejetons, sur lesquels sont réunis les œufs ou larves de l'insecte, aux branches des espèces d'arbres sus-désignées.

Ces larves s'appellent, d'une manière technique, *semence*. Peu après l'ensemencement, elles se répandent sur les branches et y prennent position, sécrètent autour d'elles une croûte dure de laque qui s'étend peu à peu jusqu'à ce que se soit, pour ainsi dire, complété le cercle entourant le rejeton. A la saison propice, on casse les rejetons qui, à la fabrique, sont passés entre des cylindres se rapprochant d'un degré; la laque est ainsi broyée et est séparée au tamis de la partie boisée. Elle est placée ensuite dans de larges tubes à moitié pleins d'eau et lavée par des coolies qui, se tenant dans les tubes et se maintenant à une barre, en haut, avec leurs mains, exécutent le broyage et des pirouettes sur les talons et orteils, jusqu'à ce que, après une série de tours, la liqueur restante devienne claire.

La laque, ayant été desséchée, est placée dans de longs sacs cylindriques de drap coton, tissu moyen, mesurant à peu près 10 pieds de longueur et 2 pouces de diamètre. Ces sacs, une fois remplis, sont portés dans une pièce où se trouvent quantité de fourneaux ouverts à charbon. Un opérateur empoigne un bout du sac de la main gauche et retourne lentement cette extrémité devant le feu; en même temps, un aide, placé à l'autre bout du sac, le tord dans le sens opposé. Bientôt, la laque fond dans le sac et la contorsion l'amène à couler; elle dégoutte dans des baquets situés en dessous, qui ne sont souvent que des feuilles d'*Agave americana*. Lorsqu'une quantité suffisante est tombée dans le baquet, l'opérateur prend cela dans une cuillère de bois et le place sur un cylindre de bois mesurant de 6 à 10 pouces de diamètre; la moitié supérieure est revêtue de cuivre; parfois, la tige du plantain, fraîchement coupée, polie, cylindrique, est employée à cet usage. L'appui sur lequel repose le cylindre lui imprime une inclinaison à partir de l'opérateur. Un autre aide, généralement une femme, s'avance alors armé d'un fouet d'*agave* dans les mains, et, d'un coup rapide et adroit, elle étend la laque en feuille d'épaisseur uniforme, recouvrant la portion supérieure du cylindre. L'opérateur élague le bout supérieur avec une paire de ciseaux, et la feuille est enlevée par l'aide, qui la roule pendant un instant ou deux dans l'air, jusqu'à ce qu'elle devienne tout à fait friable. Puis on la met au jour, et quelques impuretés, en langage technique, *limure*, sont simplement retirées de la feuille cassante avec le doigt. Les feuilles sont étagées ensemble, et, à la fin de la journée, on établit le compte, on paye le chef opérateur en conséquence; quant aux aides, ils reçoivent un salaire fixe. Les feuilles sont disposées dans des cases, et, quand elles subissent une pression, se brisent en plusieurs morceaux. A l'état frais, la meilleure qualité a un riche éclat doré.

La liqueur rouge sombre, sortant du lavage, ne laisse pas d'être filtrée; de la sorte, on élimine les fragments de fibre ligneuse et autres substances hétérogènes. On la passe alors dans de grandes cuves où elle se dépose; le dépôt est soumis à divers lavages et enfin se réduit à une dernière substance, le liquide surnageant étant retiré. Le dépôt, ayant acquis sa vraie consistance, est mis sous presse d'où il sort sous forme de gâteaux durs, pourpre sombre, avec la marque du fabricant. Telle est ce que l'on appelle *la teinture de laque*. La teinture qui est séparée de la laque par voie de lavage est, dit-on, le corps de l'insecte, non une sécrétion à part.

Selon les apparences, il pourrait y avoir une combinaison plus efficace et économique pour laver et séparer la laque de la teinture, mais le travail de l'homme est si bon marché que ce cas est écarté. La paye journalière des femmes est de 1 à $^1/_2$ penny; des hommes, de 1 $^1/_2$ à 2 pences. On n'a observé aucun fâcheux effet sur les pieds des ouvriers fouleurs.

Les grandes et subites oscillations de prix sur le marché de Londres rendent ce trafic aventureux, et les teintures d'aniline pourraient bien sonner le glas de la teinture de laque dans l'industrie européenne.

A Assam, une petite quantité est produite dans la région de Dorsang. En quelques pays, on cultive artificiellement l'insecte sur l'arbre *jhuri* (*Ficus cordifolia*).

Cire blanche de l'Inde. — C'est le produit de la femelle du *Ceroplastes ceriferus*, un insecte parent du *Pela* de la Chine, dont le produit est si fort employé pour la fabrication des bougies des temples bouddhistes. L'insecte de l'Inde dépose sa cire en petites masses sur les rejetons et branches de plusieurs arbres, mais plus particulièrement sur l'*arjun* (*Terminalia arjuna*); il ne semble pas avoir été jamais propagé, ni son produit recueilli en grande quantité. C'est un article de valeur incontestée, mais peut-être répondrait-il avec peine aux dépenses de temps et de capital des Européens; cependant, les naturels pourraient, à coup sûr, faire de sa culture une entreprise avantageuse. La cire est soluble ou à peu près dans l'alcool bouillant, également dans la benzine et l'éther, mais très-faiblement dans la térébenthine et le bisulfure de carbone (CS^2). Sa composition est $C^{13}H^{26}O$. On la rencontre à divers intervalles considérables à travers Sirguja; elle est abondante et convenablement située pour une culture expérimentale sur les arbres *arjun* qui croissent au-dessus des digues du lac Purulia.

Le commerce de gomme du territoire de Somali (Afrique de l'Est). — La gomme, ou *habak*, dont on vend toujours différents degrés, porte le nom de *ankobib*. A l'examen, elle est toujours mélangée d'une petite quantité d'autres sortes qui ajoutent au poids; ce sont le *habak euddé* et le *habak follala*. L'encens, ou *luban*, dont on vend divers degrés, prend le nom de *béiho*. Le *saphi* est divisé en trois qualités : *fasous*, *nagoua* et *medjigel*. Le *saphi* se fait dans des *doukans*, quand les arrivages ne sont pas trop considérables, par les femmes et les enfants, qui sont payés à raison de 6 pences environ par jour.

Il n'y a qu'une qualité de myrrhe, mais il faut veiller à ce qu'elle ne soit pas mélangée de la fausse myrrhe, qui a même couleur, une odeur plus sensible, et que les Arabes appellent *Addi*. Il est facile de reconnaître cette dernière à son caractère toujours huileux.

Le *maïdi*, appelé en Europe *gomme élémi*, est une espèce d'encens à forme de larmes grandes et blanches. Il offre les mêmes degrés que l'encens, et les acheteurs tiennent à conserver les larmes entières pour en augmenter la valeur.

L'*alet*, ou *mourcoud*, est une gomme grise, douée d'une odeur fine qui rappelle celle de l'ambre gris.

L'*addi*, ou fausse myrrhe, dont le bois odoriférant est mêlé avec le bois de *djirmeh*, a une odeur, quand on le brûle, identique à celle des *pastilles du sérail*.

Le *fallah-fallah* est une écorce résineuse que l'on brûle pour obtenir une odeur particulière du nom de *habak droun*.

Statistique des recettes annuelles de gommes et encens aux ports de la côte Medjourtine :

	Bohars.
Bender Ziyâda	250
Bender Gâzem	1200
Abou Régabé / Bender Baad	900
Borah	300
Gandala	500
Bender Khorn	1000
Râs Orbé	250
Merâya	1500
Guersa	200
Guesli	400
Bender Felik	700
Atloûla	1000
Total	8200

Le bohàr vaut 136 kilogrammes; donc, 8200 bohars représentent environ 1200 tonnes. Ce chiffre monte à 2000 tonnes dans une bonne année.

La myrrhe ne vient que sur deux places :

Bonder Gâsem..............	30 bohars.
Borah......................	3 —
Haffoûn, en 1877, en recevait.	25 —

De magnifiques arbres à encens, de 2 à 3 pieds de diamètre, se rencontrent sur les hautes montagnes, vers la côte nord du territoire de Somali. Mareyeh, important village, s'étendant de 30 milles à l'ouest du cap Gardafui, a une grande exportation de myrrhe et d'encens.

Obeidh, capitale du Kordofan, est le centre d'un vaste commerce de gomme, produit récolté dans les bois par les femmes et les enfants qui le portent dans leurs villages; là il est mis à la disposition des petits commerçants voyageurs pour être expédié en Europe.

Gomme marocaine ammoniaque. (Ne pas la confondre avec le produit persan de la *Dorema ammoniacum*, ou l'ushak). — Elle est un objet de commerce avec l'Égypte et l'Arabie, où elle est employée depuis longtemps dans la fumigation. La plante qui donne ce produit s'appelle *fashook*, en arabe, et a été jusqu'à présent assimilée à la *Ferula orientalis* ou *F. tingitana*; mais Ball et Hooker considèrent cette plante définitivement comme un *Elæoselinum*, probablement l'*E. humile*. On avait dit à Leared que cette plante pousse en un lieu situé à deux journées de Mogador, sur la route de Morocco; mais Hooker et Ball se sont assurés qu'elle ne se trouve nulle part le long de cette route, ni plus près de celle-ci que d'El-Araiche, endroit situé au nord de la ville de Morocco. Cela est confirmé par l'information qu'a reçue R. Drummond Hay, d'après laquelle elle se rencontre près de Morocco, principalement autour de Tedla.

La *gomme sandaraque* est un produit du *Callitris quadrivalvis* (*Thuja articulata*, *Frenela Fontanesii*), arbre indigène des montagnes du nord de l'Afrique, à partir de l'Atlantique jusqu'à l'Algérie orientale, sa limite d'ouest n'étant pas précisée. La résine, autrefois réputée médicinale, est récoltée par les Maures et exportée de Mogador en Europe où elle est affectée au vernissage.

La *gomme Euphorbium* est produite par l'*Euphorbia resinifera*, arbre confiné à l'intérieur du Morocco. Le jus s'écoule à la suite d'incisions faites au moyen d'un couteau; il durcit et se retire en septembre; la production n'est riche qu'une fois en quatre ans. Au moment de la récolte, on couvre de toile sa bouche et ses narines pour se garantir des petites parcelles de poussière qui provoquent un vif éternuement. La gomme avait autrefois un grand usage médicinal, mais le commerce en ce genre va déclinant rapidement et sa consommation se limite à l'art du vétérinaire; il forme aussi un ingrédient de la peinture marine.

(*Journal de la Société des arts*, 1er juillet 1881.)

Résines de la xanthorrée.

M. J.-M. Maisch a lu un Mémoire sur ces résines au Congrès pharmaceutique de Philadelphie du 19 avril dernier; on a reproduit ce travail dans le *Journal américain de pharmacie*. L'auteur, après avoir vu une résine vantée comme un nouveau produit d'Australie sous le nom de *Gomme acroïde*, a constaté l'identité de ce prétendu nouvel article commercial avec la résine de Botany-Bay, connue depuis plus de vingt-cinq ans.

« Le genre *Xanthorrhœa* appartient à l'ordre naturel des *Liliacées* et est exclusif à l'Australie. Il se compose de plantes arborescentes, ayant tant soit peu l'apparence de palmiers et portant à la cîme des touffes épaisses de feuillage très-long, en fil de fer, étroit, à deux pointes, parfois triangulaire; on dirait un herbage. De là le nom d'*arbres herbacés* sous lequel l'espèce est connue en Australie.

« Les feuilles servent de fourrage aux bestiaux; la base, formant gaîne en quelque sorte,

des feuilles intérieures, est comestible comme les bourgeons; c'est là, surtout à l'aide de la cuisson, un aliment agréable. Au centre de la touffe feuillue est une émergence longue, cylindrique, terminée par un long épi de petites fleurs blanches; elles sont situées dans les axils des feuilles bractées, imbriquées, et produisent des capsules triangulaires à trois cellules renfermant des semences un peu plates, dures et noires.

« R. Brown (1801) a décrit sept espèces de xanthorrée : *arborea*, *australis*, *hastilis*, *media*, *minor*, *bracteata* et *pumilio*. Les deux premières sont arborescentes, la troisième et la quatrième ont la tige courte; l'espèce *hastilis* mesure environ quatre pieds de hauteur et atteint parfois, dit-on, un pied de diamètre. Dans ces conditions, la plante compte plus d'un siècle, en raison de son lent accroissement. Les trois dernières espèces sus-désignées sont dépourvues de tige, c'est-à-dire : les tiges restent enfouies dans le sol ou percent à peine à fleur de terre.

« Toutes les espèces sont riches en un jus résineux, durcissant à l'air et variant sans doute selon l'espèce en aspect et même en composition. Guibourt distingue trois résines de xanthorrée : jaune, brune et rouge. La résine couleur sombre est encore attribuée par certaines autorités à la *X. hastilis*; mais Drummond (1840) a mentionné une espèce arborescente, probablement le *X. arborea*, appelée en Australie du nom de *jeune noir*, et, d'après la Société pharmaceutique de Victoria, la *X. Australis*, arborescente, contient en grande quantité une résine brillante, couleur rose. D'autre part, le botaniste Smith rapporte la résine jaune à la *X. hastilis* et à d'autres espèces. La dernière xanthorrée désignée est la *X. resinosa* de Persoon, et l'*Acaroïdes resinifera* est établie comme son synonyme dans le *Supplément* de Gray. Dès lors s'explique le terme de résine acaroïde. Les diverses résines de xanthorrée ont été décrites plus particulièrement au point de vue de leur usage dans des Mémoires de M. Redford, en tant que matière polissante. Dans ces derniers Mémoires, on s'occupe surtout de l'application de la résine à la préparation du gaz d'éclairage. Les résines semblent être le résultat d'exsudations naturelles; les parties souterraines de la plante en produisent, au moins dans certaines espèces et apparemment en grande quantité; mais la résine se trouve également recouvrir la base des feuilles, et elle est sécrétée assez abondamment dans les tiges boisées. En broyant ces dernières, un seul ouvrier peut en extraire et tamiser un quintal par jour.

« La résine acaroïde, mentionnée pour la première fois, en 1789, par le gouverneur Phillip (*Voyage à Botany-Bay*), s'obtient sous forme de gâteaux massifs, ordinairement fragmentés par suite de sa fragilité. Elle est mélangée de parcelles de bois, tige, terre, etc.; quand on la morcelle, elle présente un aspect tacheté ou granitique. La résine pure est jaune rougeâtre; l'article commercial est extérieurement jaune brunâtre et intérieurement opaque, de couleur jaune pur analogue à celle de la gomme-gutte, mais toujours beaucoup plus claire. Cette indication de couleur de la part de Guibourt est conforme à l'échantillon ici exposé; mais, la résine étant décrite par quelques auteurs comme jaune plus dense que la gomme-gutte, elle doit évidemment être parfois recueillie sur des espèces différentes. Triturée dans l'eau, elle ne forme pas d'émulsion. A l'état frais, elle a une odeur analogue à celle des bourgeons de peuplier, mais beaucoup plus agréable (Guibourt); elle approche très-sensiblement de l'odeur du benjoin mêlé avec un peu de storax. A la longue, l'odeur s'affaiblit; elle disparaît graduellement, mais elle est toujours susceptible de revenir par la pulvérisation ou par la fusion. La résine se dissout dans l'alcool en abandonnant seulement 0.07 d'une gomme insoluble dans l'eau et analogue à la bassorine. Chauffée, elle répand des vapeurs blanches; celles-ci se condensent en lamelles brillantes, identifiées par Laugier à de l'acide benzoïque, mais où Stenhouse (1848) a reconnu une grande quantité d'acide cinnamique.

« La résine brune a une odeur plus basalmique que la précédente; les gâteaux sont rondelets, extérieurement brun rouge dense et ressemblent à du sang-de-dragon; mais la fracture est brillante, analogue au verre; en minces morceaux, la résine est tout à fait transparente et de couleur rouge hyacinthe. Elle est complètement soluble dans l'alcool, contient une huile plus volatile, ce qui la rend visqueuse et parfois adhérente.

« La résine rouge se distingue sous forme de gâteaux d'un rouge brun dense, et quel-

quefois extérieurement rouge brillant; sa fracture est analogue au verre; les fragments légers sont transparents et d'un rouge rubis. La résine est complètement soluble dans l'alcool, sauf les mélanges ligneux, et son odeur balsamique est toujours sensible par l'action de la chaleur.

« En ce qui concerne la composition des résines de la xanthorrée, Pereira mentionne les analyses de Lichtenstein (1799), Schrader, Laugier, Wiedemann (1825), Trommsdorff (1826) et Stenhouse (1848). Chauffée avec le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, la résine acaroïde répand l'odeur d'huile d'amandes amères, et, sous l'action de l'acide nitrique, elle produit une grande quantité d'acide picrique avec un peu d'acide nitrobenzoïque et d'acide oxalique (Stenhouse). Selon Trommsdorff, l'huile volatile est incolore, odoriférante, d'une saveur aromatique piquante. La résine est soluble dans les solutions d'alcalis et de terres alcalines. A distillation sèche, il se forme beaucoup d'oxyde de carbone, avec une quantité d'une huile légère; mais, d'après Sommer, non umbellifère. En 1866, Hlasiwetz et Barth reconnurent que la résine acaroïde, traitée par la potasse en fusion, donne de grandes quantités d'acide paroxybenzoïque; de la liqueur-mère de la solution éthérée on obtenait un peu de résorcine et de pyrocatéchine, en même temps que le composé double d'acides protocatéchique et paraoxybenzoïque = $C^{14}H^{12}O^{7}2H^{2}O$, obtenu auparavant de la benzoïne.

« D'après Hirschsohn (1877), les trois différentes résines de la xanthorrée sont incomplètement solubles dans le chloroforme et l'éther, mais se dissolvent entièrement dans l'alcool, les solutions affectant une couleur noir brun avec le chlorure de fer. La solution de la résine acaroïde est jaune et produit avec l'acétate de plomb un précipité; les solutions des deux autres résines sont rouges, celle de la *X. quadrangulare* n'est pas troublée par l'acétate de plomb et celle de la *X. arborea* se trouble sous l'action du même corps; la solution chloroformique de cette dernière xanthorrée est jaune, celle de la première incolore.

« Les résines de la xanthorrée ont été maintes fois vantées comme douées d'une certaine valeur en parfumerie; mais elles sont, paraît-il, sur ce point, inférieures à la benzoïne, au storax et aux baumes du Pérou et de Tolu. Leurs propriétés médicinales paraissent également non bien marquantes. Déjà, en 1795, on a fait des expériences sur la résine acaroïde, en vue de déterminer ses propriétés. Le docteur Fish l'employait sous forme de teinture, avec l'opium, dans la phthisie, et on la recommandait pour les catarrhes chroniques. Une teinture de résine acaroïde, mélangée avec du lait ou un liquide mucilagineux, a été recommandée d'être préparée à poids égaux de résine et d'alcool. »

(*Journal de la Société des arts*, 10 juin 1881.)

ÉTUDES SUR LES ALCALOIDES

Par le docteur W. Kœnigs (1).

TRADUIT ET ANNOTÉ PAR M. DE BECHI

(Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, numéro de septembre).

DEUXIÈME PARTIE

IV. — Cinchonine et quinine.

On connaissait déjà depuis deux cents ans les propriétés médicinales de l'écorce de quinquina, mais ce ne fut qu'en 1820 que Pelletier et Caventou en isolèrent ces deux alcaloïdes. Leur composition resta longtemps incertaine, car les analyses de Pelletier, Dumas, Liebig, Laurent et Strecker ne donnaient pas des résultats tout à fait concor-

(1) *Studien ueber die Alkaloide*, von Dr. Wilhelm Kœnigs. München, F. Straub, 1880.

dants. On admettait alors que les deux corps contenaient le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène et ne différaient entre eux que par leur teneur en oxygène.

Cette opinion a été dans ces derniers temps contredite par Skraup (1). Il ressort de nombreuses analyses effectuées par lui avec tout le soin possible, que la quinine possède la formule que lui avaient attribuée Liebig et Strecker $C^{20}H^{24}N^2O^2$, mais que la cinchonine est comme l'avait énoncé Laurent, $C^{19}H^{22}N^2O$. Les recherches ont en outre vérifié l'hypothèse admise jusqu'à ce jour, savoir que la quinidine est isomère avec la quinine et la cinchonidine avec la cinchonine. La différence de composition de ces deux groupes de bases est représentée par (CH^2O). Skraup (2) trouve cette même différence entre les produits d'oxydation de la quinine et de la cinchonine, l'acide quinique $C^{11}H^9NO^3$ et l'acide cinchonique $C^{10}H^7NO^2$.

Les remarques de Butlerow et Wischnegradsky (3) s'accordent complétement avec les résultats obtenus par Skraup. Ces chimistes ont démontré qu'en chauffant ces alcaloïdes avec de la potasse très-concentrée, il se forme avec la quinine seulement, de la quinoline C^9H^7N, tandis que, dans les mêmes conditions, la cinchonine donne une base $C^{10}H^9NO$, que j'indiquerai par le nom de *quinolidine* et qui diffère de la quinoline par (CH^2O) en plus; la quinolidine contient donc 1 atome d'oxygène de plus que la lépidine. Il est très-probable, d'après les données de Butlerow et Wischnegradsky que toute la différence entre la quinine et la cinchonine réside dans la différence entre les bases C^9H^7N et $C^{10}H^9NO$.

On comprend maintenant facilement pourquoi toutes les anciennes recherches tendent à transformer ces alcaloïdes l'un dans l'autre, n'aboutissent à aucun résultat, car elles étaient entreprises en se fondant sur des formules erronées, d'après lesquelles la quinine et la cinchonine ne différaient que par un seul atome d'oxygène. Ainsi, c'est en vain que Liebig (4) avait essayé de transformer la quinine en cinchonine par l'action des agents réducteurs. En traitant la bibromocinchonine par la potasse alcoolique, Strecker (5) obtint, au lieu de quinine, un isomère de celle-ci (6). D'après Schützenberger (7), en faisant bouillir le sulfate de cinchonine avec du nitrite de potassium, on obtient une oxycinchonine isomère avec la quinine. Pour savoir si une transformation de la cinchonine en quinine est possible, transformation qui serait d'une importance énorme pour la fabrication de la quinine, il faudrait d'abord connaître le mode d'union des atomes d'oxygène dans la quinine et ses rapports avec la cinchonine, toutes choses que nous ignorons jusqu'ici.

La scission que les alcalis produisent dans les alcaloïdes du quinquina et l'action de l'iodure de méthyle étudiée par Strecker, qui parvint ainsi à caractériser ces corps comme bases tertiaires, restèrent pendant longtemps les seules réactions qui servirent à caractériser ces bases. On admettait, d'après Gerhardt et Laurent que, sous l'influence des alcalis, la quinine et la cinchonine se décomposent en deux molécules de quinoline, de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Wertheim (8), remarqua le premier que dans cette réaction, la quinine fournit, outre la quinoline, de l'acide formique. Cette réaction et celles analogues données par la cinchonine et la strychinine, ainsi que la formation de bases volatiles au moyen d'acaloïdes oxygénés (pipérine, morphine, codéine, narcotine) amenèrent Hofmann à les envisager comme une décomposition de bases appartenant au type ammonium qui, dans les mêmes conditions, donnent des bases tertiaires volatiles (5). Il semblait alors possible, en dédoublant la formule de la quinine, de la préparer en partant de la leucoline, pour laquelle on admettait autrefois la formule $C^{18}H^8N$, par l'action

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXCVII, p. 226 et 352; t. CXCIX, p. 344 et 359.
(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1104.
(3) *Berliner Berichte*, 1879, p. 2093.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXVI, p. 41.
(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 279.
(6) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 76.
(7) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIII, p. 210.
(8) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIX, p. 31.

successive de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent. Il n'en était rien pourtant, mais on croyait toujours à la présence de deux restes quinoliques dans les bases du quinquina, en admettant que la quinoline contint 18° C. et la quinine et la cinchonine 38 ou 40° C. Cette hypothèse a été renversée seulement en 1855 par Gr. Williams. En distillant de grandes quantités (3 kilogrammes à peu près) de cinchonine pure avec de la potasse, il obtint, à côté de quinoline et son homologue, la lépidine, les bases suivantes : pynol, pyridine, picoline, lutidine et collidine. Dans ses recherches postérieures, Williams (1) constata la présence d'une petite quantité d'homologues de la quinoline, à point d'ébullition élevés, jusqu'à une base à 16 atomes de carbone, $C^{16}H^{21}N$. Nouvellement Œchtner de Coninck (2) a isolé des produits de distillation de la cinchonine avec la potasse, de la lutidine, collidine et parorline. Lubavin (3) a trouvé, dans les résidus de la distillation de la cinchonine avec la potasse, outre l'acide formique, de l'acide butyrique.

Dernièrement, Butlerow et Wischnegradsky (4) ont étudié à fond l'action des alcalis sur la cinchonine et la quinine. D'après eux, la réaction se passe en deux phases ; il se forme d'abord de la quinoline ou de la quinolidine et un produit solide, qui semble être identique pour les deux alcaloïdes. Ce dernier se décompose dans la seconde phase, sous l'influence de l'alcaloïde, en acides gras volatils (acétique, butyrique ou isobutyrique et peut-être propionique), et en éthylpyridine, $C^5H^4N.C^2H^5$. Wischnegradsky (5) a préparé de l'acide nicotique par oxydation de cette dernière avec une solution concentrée d'acide chromique. Il admet alors que la cinchonine contient un reste lépidique et éthylpyridique hydrogénés, qui sont réunis par un radical acide gras, ce qu'il exprime au moyen de la formule suivante :

$$CH^3 - C^9H^7N - CO - C^2H^4 - NC^5H^8 - C^2H^5$$

Wischnegradsky croit qu'on pourrait arriver à une synthèse de la cinchonine par l'action du chlorure de propionyle sur une lépidine et une éthylpyridine hydrogénées. D'après cette scission assez nette de la quinine et de la cinchonine en quinolidine ou quinoline, éthylpyridine et en acides gras inférieures, il semble peu probable que ces alcaloïdes contiennent, comme on le croyait autrefois, deux restes quinoliques. Pourtant cette hypothèse ne me paraît pas encore tout à fait impossible, au contraire, car je crois qu'on peut très-bien expliquer la formation d'éthylpyridine et des acides gras, jusqu'à l'acide butyrique inclusivement, par l'action de la potasse fondante sur un reste quinolidique réduit.

On a cherché à éclaircir la constitution des alcaloïdes du quinquina par l'oxydation. C'est ainsi que Schützenberger (5), en 1858, prétend avoir obtenu de l'oxyquinine et de l'oxycinchonine avec dégagement d'azote (?), en faisant bouillir les sulfates de quinine et de cinchonine.

Les corps obtenus ne diffèrent, d'après lui, que d'un atome d'oxygène par la même teneur en azote. Une oxydation dans ces circonstances, accompagnée d'un dégagement d'azote, me sembla extraordinaire et m'invita à exécuter les essais suivants :

Si l'on mélange des solutions de sulfate neutre de cinchonine avec du nitrite de sodium en excès, le mélange reste clair à froid ; à l'ébullition, il se sépare peu à peu, sans dégagement d'azote, un corps blanc cristallin, qui ne diffère en rien de la cinchonine.

Si l'on fait bouillir une solution d'acétate de cinchonine pur sans addition d'aucune sorte, on remarque le même phénomène. Si on ajoute à une solution de sulfate neutre de cinchonine la quantité théorique d'une solution froide de nitrite de sodium, acidulée d'acide acétique, la liqueur reste claire ; l'ammoniaque y fait naître un précipité qui, bien lavé, ne donne ni la réaction nitrosée de Liebermann, ni dégagement gazeux à l'ébullition.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXVI, p. 334 ; t. CII, p. 335.

---

(2) *Berliner Berichte*, 1880, p. 1996.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 311.
(4) *Berliner Berichte*, 1878, p. 1253 ; 1879, p. 2093.
(5) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1480.
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 346 ; *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIV, p. 76.

J'ai du reste l'intention de répéter les expériences d'après les recherches suivantes de R. Schiff (1) qui n'attirèrent mon attention que plus tard.

En traitant le sulfate de furfurine $C^{15}H^{12}N^2O^3$ avec le nitrite de potassium en solution très-étendue, R. Schiff a obtenu de la nitrosofurfurine $C^{15}H^{11}(NO)N^2O^3$; en opérant avec des solutions concentrées, il a obtenu un corps cristallisé $C^{30}H^{27}N^5O^{15}$, qui contient les éléments d'une trioxynitrosofurfurine $C^{15}H^{11}N^3O^7$, trioxyfurfurine $C^{15}H^{12}N^2O^6$ unis à 2 molécules d'eau. Schiff explique l'introduction du sixième atome d'oxygène dans le reste furfurique, en admettant que le groupe :

$$\begin{array}{l} -C\diagdown \\ \;\;| \quad\;\; >O \\ -C\diagup \end{array}$$

se transforme dans le groupe :

$$\begin{array}{l} -C-O \\ \;\;\;| \quad\;\; | \\ -C-O \end{array}$$

et il explique les résultats de Schützenberger (Mémoire cité), en admettant un groupe :

$$\begin{array}{l} C\diagdown \\ | \quad >O \\ C\diagup \end{array}$$

dans la strychnine, la quinine et la cinchonine.

Kerner (2), en soumettant une solution acide de quinine à l'action du permanganate de potassium vers 50-60 degrés, remarqua un dégagement d'ammoniaque et d'acide carbonique, en même temps que la production de produits résineux, et d'un corps cristallisé, la bihydroxylquinine $C^{20}H^{26}N^2O^4$, qui est soluble dans les alcalis et les acides concentrés. Par l'oxydation de la cinchonine au moyen du permanganate, Caventou et Willm (3) obtinrent : de l'hydrocinchonine $C^{20}H^{26}N^2O$, qu'ils envisagèrent comme étant déjà contenue dans la cinchonine soumise à l'expérience, une substance soluble dans les acides et les bases, la cinchoténine $C^{19}H^{20}N^2O^3$, et de l'acide carbocinchonique $C^{21}H^{14}N^2O^4$.

Par ébullition prolongée de la cinchonine et de la cinchonidine avec de l'acide nitrique concentré, Weidel (4) obtint un mélange de 4 acides cristallisés : acides cinchonique $C^{20}H^{14}N^2O^4$, quinolique $C^9H^6N^2O^4$, cinchoméronique $C^{11}H^8N^2O^6$ et oxycinchoméronique $C^{11}H^8N^2O^8$; ce chimiste envisage en outre l'acide carbocinchonique de Caventou et Willm comme identique avec son acide cinchonique. Chauffé à 120-140 degrés en tube clos avec de l'acide nitrique concentré, l'acide cinchonique donne, d'après Weidel, de l'acide quinolique $C^9H^4N^2(OH)^2NO^2$, ou nitrobioxyquinoline, et de l'acide cinchoméronique qui peut se transformer par oxydation en acide oxycinchoméronique. Il ne se forme pas d'acides carbonique ou oxalique dans la réaction.

Le sel de calcium de l'acide cinchoméronique, distillé avec de la chaux, donne de la pyridine; par réduction de l'acide avec l'amalgame de sodium, on obtient, avec dégagement d'ammoniaque, un acide non azoté, l'acide cinchonique $C^{11}H^{14}O^9$, qui, distillé, perd de l'eau et de l'acide carbonique en donnant de l'acide pyrocinchonique $C^{10}H^{10}O^5$. En faisant bouillir la solution alcaline de cet acide avec de l'amalgame de sodium, il se forme l'acide hydropyrocinchonique $C^{10}H^{16}O^7$. Ramsay et Dobbie (5), en oxydant la quinine avec une solution chaude de permanganate de potassium, sont arrivés à un acide, qu'ils tiennent pour identique avec l'acide pyridino-carboxylique, obtenu par Dewar (6) par oxy-

(1) *Berliner Berichte*, 1878, p. 1250.
(2) *Jahresbericht*, 1869, p. 718.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Suppl. 7, p. 247.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIII, p. 76.
(5) *Berliner Berichte*, 1878, p. 258.
(6) *Jahresbericht*, 1871, p. 754.

dation de la picoline (lutidine). En traitant la cinchonine (1) d'une manière analogue, ils ont obtenu le même acide et un autre corps acide non étudié.

En même temps Hoogewerff et van Dorp (2), trouvèrent, ainsi que l'avaient annoncé Wanklyn et Chapmann, qu'en oxydant la quinine au moyen de permanganate de potassium, la moitié à peu près de l'azote est éliminée à l'état d'ammoniaque, et ils remarquèrent en outre, la formation d'un acide azoté; ces résultats avaient déjà été obtenus par Cloëz et Guignet (3).

Skraup (4) reprit les recherches de Caventou et Willm, et obtint par l'oxydation de la cinchonine, pour laquelle il détermina la formule $C^{19}H^{22}N^2O$, avec du permanganate de potasse à froid, un dégagement d'hydrogène, la formation d'un composé hydrogène, l'hydrocinchonine $C^{19}H^{24}N^2O$, de la cinchoténine $C^{18}H^{20}N^2O^3$ et de l'acide formique. Skraup trouva que l'hydrocinchonine, qui accompagne toujours la cinchonine et que l'on peut séparer en partie par cristallisation fractionnée des sulfates et des tartrates, est différente des produits obtenus par Zorn par réduction de la cinchonine au moyen de l'amalgame de sodium, et il lui donne pour cela un nom différent : *cinchotine*. La cinchoténine se comporte à peu près comme les amidophénols et rappelle la morphine par son instabilité et sa solubilité dans les acides aussi bien que dans les bases.

Tel était l'état de nos connaissances sur les produits d'oxydation des alcaloïdes du quinquina, lorsque je commençai, il y a trois ans, à étudier l'action de l'acide chromique sur la cinchonine (5). Rochleder et Skraup (6), en traitant la cinchonine avec l'acide chromique, avaient obtenu une base à éclat adamantin $C^{19}H^{22}N^2O$, que Skraup reconnut plus tard être de la cinchonine pure. Si l'on dissout 50 grammes de cinchonine dans la quantité nécessaire d'acide sulfurique dilué, et qu'on additionne la solution chauffé, au bain-marie d'une solution de 100 grammes d'acide chromique dans 2 litres d'eau et autant d'acide sulfurique qui est nécessaire pour former du sulfate chromique, on remarque un dégagement d'acide carbonique, même par forte dilution du mélange oxydant. On continue l'oxydation pendant quatre heures à peu près; au bout de ce temps, un essai prélevé sur la masse se dissout clairement dans de la soude caustique froide en excès. On fait bouillir le produit avec de l'eau de baryte en excès; il se dégage une odeur d'acétamide, mais nullement ammoniacale. On précipite l'excès de baryte par l'acide carbonique et l'on concentre le liquide filtré. L'addition d'un peu d'acide chlorhydrique y fait naître un précipité cristallin qui se redissout dans un excès d'acide chlorhydrique. Cet acide cristallise de l'eau bouillante en belles aiguilles soyeuses. D'après les résultats analytiques, les propriétés caractéristiques de son sel de cuivre, très-peu soluble et d'une belle couleur indigo, etc..., il est identique avec l'acide cinchonique de Weidel, $C^{20}H^{14}N^2O^4$.

D'après Weidel, le cinchonate de calcium donne, par la distillation sèche, des produits volatils à odeur quinolique. En distillant de l'acide cinchonique séché à 120 degrés, par portions de 5 à 7 grammes avec deux ou trois fois son poids de chaux vive, la masse ne se carbonise que peu et il distille un liquide brun à odeur de quinoline, dans lequel se séparent de petites quantités d'une matière cristallisée.

Le liquide séparé des cristaux par filtration avec succion, est fait bouillir avec de l'acide pour éliminer le pyrrol; le liquide est rendu alcalin, extrait à l'éther et la solution éthérée séchée avec la potasse caustique. On distille l'éther et il passe ensuite à 227-228 degrés un liquide presque incolore qui présente toutes les propriétés de la quinoline. Avec 30 grammes d'acide cinchonique, on obtient 13 grammes de quinoline, bouillant d'une manière constante à 227-228 degrés. La scission a lieu d'une manière si nette, que l'on

(1) *Berliner Berichte*, 1878, p. 327.
(2) *Berliner Berichte*, 1877, p. 1938.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CVIII, p. 373.
(4) *Berliner Berichte*, 1878, p. 311 et 1516.
(5) Kœnigs, *Berliner Berichte*, 1879, p. 97.
(6) *Chemisches Centralblatt*, 1874, p. 422.

est porté à dédoubler la formule de Weidel $C^{20}H^{14}N^2O^4$, et à envisager l'acide cinchonique comme un dérivé carbonylique de la quinoline :

$$C^9H^6N(CO^2H) = C^{10}H^7NO^2$$

La scission nette de l'acide cinchoméronique en acide cinchonique $C^{11}H^8N^2O^6$ et en acide quinolique $C^9H^6N^2O^4$, semble être en contradiction avec cette hypothèse ; nous verrons plus bas qu'elle s'y accorde, au contraire, parfaitement, car la formule de l'acide cinchoméronique doit être modifiée.

Quant aux cristaux qui se forment en petite quantité par la distillation de l'acide cinchonique avec la chaux, on les purifie en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en précipitant la solution par l'acétate de sodium. Par cristallisation dans l'alcool, après décoloration au noir animal, on obtient des aiguilles blanches, enchevêtrées, fondant à 192 degrés. Le corps ainsi obtenu jouit de propriétés faiblement basiques, il donne en solution chlorhydrique un précipité jaune avec le chlorure de platine, et présente la même composition que le carbazol sans être toutefois identique avec lui.

Græbe et Caro, en chauffant de l'acide acridique $C^9H^5N(CO^2H)^2$, ont obtenu un acide quinolinomonocarbonique, isomère avec l'acide cinchonique. Ce dernier, traité en solution acide avec l'eau de brome, donne un précipité jaunâtre, qui semble être un produit d'addition, car il se dissout dans une solution aqueuse d'acide sulfureux.

Si l'on fond 1 partie d'acide cinchonique avec 3-4 parties de potasse caustique additionnée d'un peu d'eau, il écume fortement et se colore en brun chocolat. Si l'on a soin d'arrêter l'action à temps, on ne remarque aucune odeur quinolique ou ammoniacale, La masse se dissout en brun-rouge dans l'eau et présente une odeur rappelant celle de l'indol. L'addition d'acide chlorhydrique y fait naître, un précipité de flocons bruns volumineux qui peuvent facilement être séparés de l'acide cinchonique inaltéré, en vertu de leur insolubilité dans les acides étendus. On purifie le nouvel acide par des cristallisations répétées dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant et dans l'eau bouillante, après décoloration au noir animal. On l'obtient ainsi en aiguilles blanches soyeuses, radiées, ou en cristaux enchevêtrés. Les résultats analytiques conduisent à la formule $C^{10}H^7NO^3$, qui correspond à un acide oxycinchonique. Le nitrate d'argent produit dans la solution ammoniacale de l'acide un précipité de flocons blancs, stables, du sel d'argent.

L'acide oxycinchonique est à peine soluble dans l'eau froide, difficilement dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool et l'acide acétique concentré chauds. Il sublime en aiguilles jaunâtres, lorsqu'on le chauffe avec précaution. Les sels sont tous plus facilement solubles dans l'eau que l'acide lui-même. Le sel d'argent se dissout dans l'eau à l'ébullition sans noircir, et se sépare par le refroidissement en écailles ou flocons blancs.

Les sels de Ba, Ca, Pb et de Hg sont assez facilement solubles. En ajoutant du sulfate de cuivre à une solution du sel ammonique ou barytique, il se précipite un sel de cuivre d'un blanc verdâtre, qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles d'un vert clair. La composition du sel, séché à 140-150 degrés, correspond à la formule $(C^{10}H^6NO^3)^2Cu$.

L'acide kynurénique, découvert par Liebig, dans l'urine de chien, a été reconnu par Kretschy (1), comme un acide oxyquinolinocarboxylique ; car, chauffé avec de la poussière de zinc, il donne très-nettement de la quinoline (65 pour 100 du rendement théorique). Chauffé, il se sépare de l'acide carbonique et on obtient une base oxygénée, la kynurine. L'acide kynurique, qui est isomère de l'acide oxycinchonique, se comporte donc différemment de ce dernier, qui sublime sans décomposition. On voit donc que l'on trouve dans l'organisme animal un dérivé quinolique, analoguement à la présence des corps apparentés avec le groupe quinolique, l'indol et le skatol.

En chauffant l'acide oxycinchonique avec de la chaux, de la baryte ou de la potasse, il se décompose en charbonnant fortement et avec dégagement d'odeur ammoniacale

---

(1) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1673.

et quinolique. Pour constater la présence d'un groupe (OH) dans cet acide, on le mélange avec 5 parties de pentachlorure de phosphore et on le chauffe pendant quelque temps à 100-120 degrés. On verse le produit dans l'eau, on fait bouillir avec une solution diluée de carbonate de sodium et de charbon animal et on précipite le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique. Le précipité blanc floconneux est ensuite cristallisé dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de courtes aiguilles blanches, qui donnent à l'analyse des résultats concordants avec la formule $C^{10}H^{6}ClNO^{2}$, qui est celle d'un acide chlorocinchonique. Le rendement est théorique.

Si l'on chauffe pendant trois à quatre heures, à 180 degrés, l'acide oxycinchonique avec 7-8 parties d'acide iodhydrique (point d'ébullition, 127 degrés) et 1 partie de phosphore amorphe, on obtient, en additionnant de carbonate de soude le liquide filtré, un précipité floconneux d'un jaune clair, faiblement basique, qui semble être identique avec le produit obtenu par réduction de la quinoline. Il paraît donc que l'acide iodhydrique enlève de l'acide carbonique, en réduisant en même temps le groupe, oxhydryle de l'acide oxycinchonique.

La facilité avec laquelle cette réduction a lieu me porte à croire que l'acide oxycinchonique contient l'OH dans le noyau pyridique et non comme Skraup (1) admet, dans le noyau benzénique; on pourrait résoudre ce problème par l'oxydation de cet acide, ou de l'acide chlorocinchonique, qui devrait donner des acides tricarboniques substitués de la pyridine.

Mes recherches ont été effectuées en même temps aussi par Skraup, qui est arrivé aux mêmes résultats; il envisage l'acide cinchoméronique de Weidel $C^{11}H^{8}N^{2}O^{6}$, dont la formation était difficile à comprendre, en partant d'un acide cinchonique de la formule $C^{10}H^{7}NO^{2}$, comme un dérivé dicarboné de la pyridine. Skraup n'a pas réussi non plus à faire cristalliser les produits acides, qui se forment à côté de l'acide cinchonique par l'oxydation de la cinchonine. Il a aussi constaté l'identité de l'acide carboxycinchonique de Caventou et Willm avec l'acide cinchonique, et il a trouvé qu'il se forme seulement par oxydation très-énergique de la cinchoténine $C^{18}H^{20}N^{2}O^{3}$.

D'autres recherches sur l'oxydation des alcaloïdes du quinquina ont conduit aux résultats suivants (2) :

La cinchonidine et la quinine donnent, comme la cinchonine isomère avec la première, par traitement au permanganate à froid, de l'acide formique et des produits analogues à la cinchoténine, la cinchoténidine $C^{18}H^{20}N^{2}O^{3}$ et la quinétine $C^{19}H^{22}N^{2}O^{4}$, que Skraup envisage comme identique avec la bihydroxylquinine de Kerner; la quinine, oxydée à l'acide chromique, donne un acide, l'acide quinique $C^{11}H^{9}NO^{3}$, qui est probablement le dérivé carboné de la quinolidine. L'acide cinchonique (3), oxydé au permanganate, donne de l'acide pyridinotricarbonique, identique avec l'acide oxycinchoméronique de Weidel. Ce même acide a été obtenu par Hoogewerff et Van Dorp (4) par l'oxydation au moyen d'une solution bouillante de permanganate, des alcaloïdes suivants : quinine, cinchonine, quinidine et cinchonidine, qui donnent toutes un seul et même acide. Il se forme 13-16 pour 100 des alcaloïdes employés en acide pyridinotricarbonique, la plus grande partie du carbone (60 pour 100) est brûlée à l'état d'acides carbonique et oxalique et 41-44 pour 100 de la teneur en azote se dégage sous forme d'ammoniaque pendant l'oxydation. Il est digne de remarque que l'acide cinchonique ne donne, dans ces conditions d'oxydation, que très-peu d'NH^{3}, la quinoline à peu près 15 pour 100 de la teneur en azote du composé.

C'est pourquoi Hoogewerff et Van Dorp croient que l'NH^{3}, qui se produit par l'oxydation des alcaloïdes du quinquina au moyen du permanganate, provient du second reste uni au

(1) *Wiener Monatshefte*, 1880, p. 191.

(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 230 et 1104.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCI, p. 291.

(4) *Berliner Berichte*, 1879, p. 158; 1880, p. 61 et 152. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCIV, p. 84.

reste quinolique, dans lequel l'azote serait alors uni d'une toute autre manière. Ces résultats ont été confirmés par Ramsay et Dobbie (1).

Finalement, Weidel et de Schmidt (2), ont aussi reconnu que l'acide cinchoméronique de Weidel est un dérivé bicarboné de la pyridine, et ils ont démontré qu'en oxydant la quinine avec de l'acide nitrique concentré, on n'obtient que ce seul et même acide.

La raison pour laquelle il ne se forme pas ici des dérivés de la quinidine, les acides cinchonique et quinolique, comme cela a lieu pour la cinchonine et la cinchonidine, est à rapporter probablement à la teneur en oxygène de la quinolidine $C^{10}H^9NO$, contenue dans la quinine, et l'on peut en déduire que celle-ci contient l'oxygène dans le noyau benzénique de la quinoline (respectivement de la lépidine) et est, à cause de cela, plus facilement oxydée à l'état d'acide pyridinocarbonique, que le reste quinolique non oxygéné de la cinchonine ou de la cinchonidine.

On peut résumer les résultats obtenus par l'oxydation des bases du quinquina de la manière suivante : Par oxydation ménagée, avec le permangate à froid, la cinchonine, la cinchonidine et la quinine, donnent des corps qui se comportent à peu près comme les phénols amidés; ce sont la cinchoténine, la cinchoténidine $C^{18}H^{20}N^2O^3$ et la quinétine $C^{19}H^{22}N^2O^4$; ces corps contiennent un atome de carbone en moins et deux d'oxygène en plus des corps qui leur ont donné naissance; ils se forment avec élimination d'acide formique. La cinchonine peut être oxydée plus loin et donner de l'acide cinchonique.

Par l'action d'une solution d'acide chromique, la cinchonine fournit un dérivé carboxylique de la quinoline, l'acide cinchonique $C^{10}H^7NO^2$ et la quinine fournit l'acide quinique $C^{11}H^9NO^3$, à côté d'autres produits acides non encore isolés. En oxydant plus énergiquement avec une solution bouillante de permanganate, les quatre alcaloïdes mentionnés donnent tous le même acide pyridinotricarboxylique, qui peut aussi être obtenu par oxydation subséquente de l'acide cinchonique. La cinchonine et la cinchonidine, par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique concentré, donnent deux acides de la quinoline, les acides cinchonique et quinolique et deux dérivés de la pyridine, un acide bi et un tricarboxylé, les acides cinchoméronique et oxycinchoméronique. La quinine donne seulement l'acide cinchoméronique.

La formation d'un seul et même acide pyridinotricarboxylique, au moyen des bases du quinquina, de l'acide cinchonique et de la lépidine, montre que la cinchonine et la cinchonidine contiennent un reste lépidique, et que la quinine renferme un dérivé oxygéné de la lépidine, qui est peut-être la quinolidine.

Même si l'on admet que les alcaloïdes du quinquina contiennent deux restes quinoliques dont l'un est réduit, on ne peut s'étonner de la formation d'un dérivé tricarbonique de la pyridine par une oxydation énergique. Puisque la nicotine, qui est une dipyridine hydrogénée, donne dans des conditions analogues un acide monocarboné de la pyridine, on est en droit d'attendre qu'une diquinoline hydrogénée, dans laquelle on peut admettre une liaison analogue des deux anneaux pyridiques, donne un dérivé tricarbonique de la pyridine. Pour expliquer la formation du même acide au moyen de la lépidine et des bases du quinquina, on n'a qu'à admettre que le lieu d'union des deux atomes de carbone des deux noyaux pyridiques, dans la diquinoline, aux deux atomes de carbone communs à la pyridine et à l'anneau benzénique, est le même que celui qui est occupé par le groupe méthyle dans la lépidine.

Les alcaloïdes du quinquina étant des bases tertiaires biacides, on admettait que les deux atomes d'azote étaient unis par une triple liaison avec le carbone, bien que, d'après les nouvelles recherches sur les polyamines substituées, il suffit qu'un seul atome d'azote soit uni par trois affinités avec 2 ou 3 atomes de carbone différents, pour que les bases présentent le caractère des bases tertiaires. Cependant, l'acide nitreux ne semblant pas agir, ni former de nitrosamine, il est admissible que l'idée d'abord énoncée soit la vraie.

(1) *Journal of the chemical Society*; London, 1879, p. 189.
(2) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1146.

Claus et Buchler (1) ont remarqué que les composés des alcaloïdes du quinquina, avec une molécule d'iodure d'éthyle, donnent, par ébullition prolongée avec une solution concentré de potasse caustique, des produits de substitution, d'éthylquinine et l'éthylcinchonine. Peut-être se passe-t-il ici un phénomène analogue à la formation de l'anisol, c'est-à-dire que l'éthyle s'unit à de l'oxygène, ce qui indiquerait la présence d'un groupe oxhydryle dans les bases du quinquina. Les expériences de Schützenberger (2), qui a obtenu par l'action des chlorures d'acides (acétyle et benzoyle) sur la quinine et la cinchonine, des produits mal caractérisés, qui conservent encore les propriétés basiques des produits primitifs, semblent parler en faveur de cette hypothèse. Ainsi, les groupes acides ne se seraient pasreliés à l'azote, mais à l'oxygène. Wright a toutefois démontré que ces composés acétyliques et benzoyliques dérivent des bases amorphes isomères, cinchonicine et quinitine.

Ainsi, on ne pourrait déterminer le mode d'union de l'oxygène dans la cinchonine et la quinine d'après les données expérimentales acquises jusqu'ici. En faisant agir de l'acide chlorhydrique fumant à 140-150 degrés sur la cinchonine et la quinine, Zorn (3) a obtenu des bases chlorées

$$C^{20}H^{23}N^2Cl + H^2O \quad \text{et} \quad C^{20}H^{23}N^2ClO + H^2O$$

qui contiennent le chlore et l'eau unis d'une manière très-stable dans la molécule, car les corps ainsi formés ne peuvent plus régénérer les bases primitives. Zorn admet que ces bases se sont formées par la substitution d'un oxhydryle par le chlore, tandis que Hesse (4) les envisage comme des produits d'addition de la cinchonine et de la quinine avec de l'acide chlorhydrique. Skraup (5), en traitant la cinchonine avec de l'acide bromhydrique au maximum de concentration, a obtenu le sel d'une base tout à fait analogue aux produits de Zorn $C^{19}H^{23}N^2OBr., 2HBr$, qui, traité par de l'oxyde d'argent, perd son brome avec formation d'un corps fortement alcalin, facilement décomposable et très-soluble dans l'eau; ce phénomène est analogue à celui de la formation des bases ammoniums quaternaires. Skraup ayant obtenu de l'acide formique par la transformation de la cinchonine $C^{19}H^{22}N^2O$ en cinchoténine $C^{18}H^{20}N^2O^3$, au moyen de permanganate de potassium (correspondant à 2 molécules O^2), il admet que la cinchonine et la quinine contiennent un groupe méthoxyle (OCH^3), qui est décomposé par l'HBr; le bromure de méthyle formé s'unirait alors à l'azote tertiaire, en donnant un bromure quaternaire. On ne comprend toutefois pas comment un pareil corps pourrait donner un sel $C^{19}H^{23}N^2OBr2BrH$ en s'unissant à 2 molécules d'acide bromhydrique. En outre, on serait en droit d'attendre que la codéine, qui est une base tertiaire et qui contient un groupe méthoxyle, donnât, en le chauffant avec l'acide chlorhydrique, un chlorure ammonique de la morphine ou de l'apomorphine, ce qu'elle ne fait nullement.

Skraup admet dans la quinine, outre le groupe méthoxyle, un groupe hydroxyle, car on ne saurait sans cela expliquer la formation de produits tels que :

$$C^{20}H^{23}N^2O^2Ag$$

D'après une troisième hypothèse, la cinchonine aurait une nature acétonique; c'est ainsi que l'admet Wischnegradsky, sans toutefois en donner aucune preuve, dans la formule de constitution suivante de la cinchonine dont nous avons déjà eu occasion de parler.

$$CH^3 - C^9H^7N - CO - C^2H^4 - NC^5H^5 - C^2H^5$$

Les produits de réduction de la cinchonine :

(1) *Berliner Berichte*, 1878, p. 1820.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 346.
(3) *Journal für praktische Chemie*, N. F, t. VIII, p. 279.
(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXIV, p. 340.
(5) *Berliner Berichte*, 1879, p. 1107.

$$(C^{19}H^{22}N^2O)_2H^2 \quad \text{et} \quad C^{19}H^{24}N^2O$$

étudiés par Zorn (Mémoire cité) et par Skraup (1), parlent en faveur de cette hypothèse; le premier corps ne peut se transformer dans le second par addition d'hydrogène et en admettant un groupe acétonique dans la cinchonine $C^{19}H^{22}N^2O$, elle serait à ses produits de réduction :

$$(C^{19}H^{22}N^2O)_2H^2 \quad \text{et} \quad C^{19}H^{24}N^2O$$

ce que l'acétone ordinaire :

$$CH^3COCH^3 = C^3H^6O$$

est à la pinacone :

$$(C^3H^7O)_2H^2 = \begin{matrix} CH^3 \searrow & & & & \swarrow CH^3 \\ & C & - & C & \\ CH^3 \nearrow & | & & | & \searrow CH^3 \\ & OH & & OH & \end{matrix}$$

et à l'alcool isopropylique :

$$C^3H^8O = CH^3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH^3$$

car la pinacone ne peut pas, d'après Linnemann (2), se transformer dans l'alcool isopropylique par réduction. La question ne pourra être éclaircie qu'en étudiant les produits acides non encore isolés, qui se forment à côté des acides cinchonique et quinique par oxydation de la cinchonine et de la quinine. Finalement, d'après R. Schiff, l'oxygène serait contenu dans la quinine et la cinchonine à l'état de groupe :

$$\left(\begin{matrix} -C \searrow \\ | \quad\; O \\ -C \nearrow \end{matrix} \right)''$$

caractéristique du furfurol.

Je crois, d'après une thèse développée plus haut, qu'il est probable que les alcaloïdes du quinquina contiennent l'O à l'état de groupe carbonyle $(CO)''$ ou oxhydryle $(OH)'$ comme dans les camphres. Pour démontrer cette hypothèse expérimentalement, j'ai étudié l'action des chlorures de phosphore sur la cinchonine (3). Je n'ai trouvé dans ce sens qu'une seule indication de Hlasiwetz (4), qui dit que le pentachlorure de phosphore est sans action sur la cinchonine. En effet, PCl^5 n'agit sur la cinchonine, ni à froid, ni en chauffant au bain-marie; en chauffant plus fortement, il y a carbonisation. $POCl^3$ n'agit pas non plus.

Si l'on mélange du chlorhydrate de cinchonine pulvérisé, séché à 120 degrés, avec 1 partie $^1/_2$ de PCl^5 et que l'on ajoute à la masse broyée quatre à cinq fois son poids d'oxychlorure de phosphore, elle s'échauffe en dégageant abondamment de l'acide chlorhydrique. On chauffe pendant une à deux heures au bain-marie pour achever la réaction, jusqu'à ce qu'un essai, additionné d'eau et d'ammoniaque se dissolve dans l'éther sans résidu. On verse le produit dans l'eau glacée, et après destruction des chlorures de phosphore, on ajoute de l'ammoniaque. Lorsque la solution est à peu près neutre, il se précipite un corps résineux, jaunâtre; on filtre et on ajoute encore de l'NH^3; le liquide devient laiteux et, après peu de temps, il se sépare une masse blanche cristalline, qu'on lave avec soin à l'eau; on la dissout dans un peu d'alcool absolu où elle se dissout beaucoup mieux que la cinchonine; on précipite par l'eau et on la fait cristalliser finalement dans l'alcool dilué à chaud. On obtient ainsi de larges aiguilles blanches, qui fondent vers 72 degrés en se ramollissant d'abord; de petites quantités d'impuretés semblent abaisser considérablement le point de fusion. L'analyse donne des résultats s'accordant avec la formule d'un chlorure de cinchonine $C^{19}H^{21}N^2Cl$.

---

(1) *Berliner Berichte*, 1878, p. 311.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supp. 3, p. 379.

(3) Kœnigs, *Berliner Berichte*, 1880, p. 285.

(4) *Fehling's Handwisherbuch*, t. II, p. 709.

La formation du chlorure de cinchonine a lieu si nettement que les idées de Skraup et Schiff sur le mode d'union de l'O dans la cinchonine semblent peu probables, et l'on est forcé d'admettre ou bien la présence d'un oxhydryle, qui est remplacé par le chlore, ou bien celle d'un groupe (CO); dans ce dernier cas, on doit obtenir, par l'action de pentachlorure de phosphore, d'abord un produit intermédiaire $C^{19}H^{22}N^2Cl^2$, qui se transforme ensuite en chlorure de cinchonine par élimination d'une molécule d'acide chlorhydrique; il ne se forme pas des quantités appréciables de chlorure de méthyle dans la réaction, ni du trichlorure de phosphore dont la présence indique une action trop prolongée du pentachlorure, ce qu'il faut éviter; il se forme sans cela des quantités notables du corps résineux, qui semble donc se produire par une substitution du pentachlorure de phosphore.

Le chlorure de cinchonine est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone; il est très-peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise en fines aiguilles blanches par le refroidissement de la liqueur. La solution chlorhydrique du chlorure de cinchonine donne, avec le chlorure de platine, un précipité que l'on peut obtenir en cristaux d'un rouge orangé en les dissolvant dans de l'acide chlorhydrique dilué bouillant additionné d'un peu de chlorure de platine. Ces cristaux ne contiennent pas d'eau de cristallisation et correspondent à la formule :

$$C^{19}H^{21}N^2Cl, 2HCl, PtCl^4$$

Le chlorure de cinchonine se distingue du chlorocinchonide de Zorn $C^{20}H^{25}N^2OCl$, par la facilité avec laquelle le chlore peut en être éliminé, tandis que le composé obtenu par Zorn résiste à l'action de la potasse alcoolique et de l'amalgame de sodium.

L'amalgame de sodium agit sur le chlorure de cinchonine en solution alcoolique très-lentement à froid ; à l'ébullition, le chlore s'élimine beaucoup plus facilement. Si l'on fait bouillir pendant longtemps 1 partie de $C^{19}H^{21}N^2Cl$ avec 1 partie de KOH en solution alcoolique, jusqu'à ce qu'un essai, après élimination de l'alcool, n'abandonne plus de base chlorée à l'éther, on obtient une base qui ne contient ni oxygène ni chlore qu'on isole de la manière suivante. On évapore l'alcool et ajoute de l'eau ; le liquide aqueux est agité à l'éther et la base purifiée par un traitement à l'acide sulfurique. En distillant la solution éthérée, elle cristallise en beaux cristaux blancs, si le chlorure employé était suffisamment pur; sans cela, il reste un sirop que l'on dissout dans le chloroforme; en additionnant la solution de ligroïne et en concentrant, il se sépare une huile qui se solidifie au bout de quelque temps en aiguilles radiées. La base est facilement soluble dans le chloroforme, la benzine, l'éther et l'alcool, difficilement dans la ligroïne, de laquelle elle cristallise très-bien par le refroidissement de ses solutions. Elle fond à 123-125 degrés et ne contient pas de chlore ; l'analyse conduit à la formule $C^{19}H^{20}N^2$. Sa formation, en partant de la cinchonine et du chlorure de cinchonine, est analogue à la formation du camphène $C^{10}H^{16}$, au moyen du bornéol $C^{10}H^{8}O$ et de son chlorure $C^{10}H^{17}Cl$. Je nomme donc par analogie la base en question *cinchène*. Sa formation nette, en partant de la cinchonine, semble parler en faveur de la présence d'un groupe (OH) ou (CO) dans cet alcaloïde. J'ai essayé de préparer directement le cinchène en traitant la cinchonine par le sulfure du phosphore ou le chlorure de zinc sans toutefois y parvenir. L'oxydation du cinchène ne m'a pas non plus donné de résultats.

Je m'occupe maintenant de déterminer la constitution du cinchène et de l'étude de l'action du PCl^5 et $POCl^3$ sur le chlorhydrate de quinine.

On pourra facilement voir, d'après les résultats consignés dans ces études, qu'il reste encore beaucoup à faire pour éclaircir complètement les rapports des alcaloïdes avec les bases pyridiques. Les progrès que l'étude des alcaloïdes a réalisés dans ces dernières années, permettent toutefois d'espérer que l'on pourra sous peu déterminer la constitution des alcaloïdes les plus importants, la quinine et la morphine. Et même si la synthèse de ces derniers devait encore se faire attendre longtemps, il est probable, qu'à mesure qu'on connaîtra la nature intime de ces corps, la science moderne indiquera des voies pour la préparation artificielle de substances ayant une action physiologique analogue.

(La fin au prochain numéro pour les Additions et compléments.)

COMPTES-RENDUS OFFICIELS DE L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1878

Ces comptes-rendus commencent à nous arriver; c'est bien tard pour que nos lecteurs s'y intéressent. Annonçons-les néanmoins et soyons reconnaissants envers les auteurs qui ont accepté cette tâche ingrate. Le groupe V, classe 47, est destiné aux produits chimiques et pharmaceutiques.

C'est à M. Charles Lauth que la rédaction en chef a été confiée, et le volume, précédé d'une préface magistrale, sur laquelle nous reviendrons, qu'il a eu l'attention de nous adresser et dont nous le remercions, est riche en renseignements de toute sorte.

M. Lauth a pris avec lui des collaborateurs et a confié à M. E. Ferrand les produits pharmaceutiques dont faisait partie la section VIII. Il ne pouvait faire un meilleur choix.

Nous allons reproduire un chapitre de ce compte-rendu. Il a quelque intérêt en ce moment qu'il s'agit de réglementer la pharmacie. Voici ce chapitre :

La pharmacie en France et à l'étranger.

I. — Situation de la pharmacie en France

Depuis un demi-siècle, la situation économique de la pharmacie en France s'est profondément modifiée. C'était autrefois une profession presque libérale, dont l'accès, moins difficile qu'il ne l'est aujourd'hui, si l'on considère l'étendue des connaissances scientifiques exigées des pharmaciens de 1re classe, était en réalité défendu par le prix fort élevé des officines. Pour le même chiffre d'affaires, le prix d'une pharmacie est réduit au tiers de ce qu'il était alors. Encore faut-il tenir compte de la diminution de valeur que l'argent a subie depuis cette époque.

Ce résultat est dû à des causes diverses.

En premier lieu, les frais généraux se sont élevés dans une proportion énorme pour le pharmacien comme pour les autres commerçants; le nombre des officines est beaucoup plus grand relativement à la population; la concurrence plus active a amené un abaissement général des prix de vente, malgré l'augmentation du prix des matières premières résultant de nouveaux droits de douane ou de droits d'octroi.

En second lieu, les professions voisines ont enlevé peu à peu à la pharmacie le monopole des produits qui n'ont pas un caractère exclusivement médicamenteux et qui sont susceptibles d'une grande consommation. On lui a pris d'abord le chocolat, le thé, les sirops dits d'agrément; plus récemment on a essayé de lui dérober le vin de quinquina et l'huile de foie de morue. Des drogues simples : le camphre, les quinquinas, tous les aromates tendent à passer dans le domaine de la droguerie et même de l'épicerie. Malgré les décisions judiciaires prises en faveur des pharmaciens, les tentatives se reproduisent, et leur persévérance réussira peut-être à triompher des résistances. Conséquemment les ressources de la pharmacie, déjà précaires, subissent une diminution progressive.

Une troisième cause de dépérissement résulte des découvertes chimiques auxquelles elle-même a pris une grande part. Des plantes et des substances diverses dont est composée la matière médicale, on a extrait des principes définis : acides, alcaloïdes, glucosides, résines, dont l'étude physiologique a été faite avec soin. Les sels métalliques purs, obtenus industriellement, ont été soumis à des expérimentations nombreuses. Ces agents médicamenteux, dont l'action peut être en quelque sorte dosée par la balance, sont devenus la base d'une thérapeutique nouvelle, et la faveur avec laquelle ils ont été accueillis dure encore. Mais la médication, à coup sûr plus précise, est moins productive. Les prescriptions médicales où abondaient autrefois les mélanges complexes et quelque peu diffus, se sont simplifiées à l'excès, offrant pour la grande majorité des pharmaciens une ressource insuffisante.

Si la pharmacie eût été condamnée à vivre uniquement de la préparation des formules magistrales, elle eût dû se résigner à en mourir. Dans cette situation critique, elle a cherché à s'ouvrir des voies nouvelles. Elle en a trouvé deux et s'y est engagée avec succès. D'une part elle a créé ce qu'on appelle les spécialités pharmaceutiques; d'autre part, elle a fondé une industrie spéciale en appliquant à la fabrication en grand de ses produits les procédés et les moyens mécaniques qu'utilise la grande industrie.

En ce qui concerne les spécialités, les tentatives ont été d'abord peu nombreuses; mais le succès retentissant de quelques-unes a provoqué une production hâtive et certainement exagérée. Toutes ne sont pas des conceptions également heureuses; il en est d'insignifiantes, d'autres qui sont un outrage au bon sens, à la physiologie ou à la chimie; mais on ne peut contester que quelques-unes ne soient des produits remarquables, fabriqués avec une perfection que les pharmaciens d'autrefois n'auraient jamais pu atteindre. Choix judicieux et sévère des matières premières, dosage exact des principes actifs, régularité et constance des formules, beauté et commodité de la forme, tels sont les avantages réels que présentent les spécialités, telles sont aussi les qualités que les médecins n'ont pas tardé à leur reconnaître et à apprécier. Elles ont aussi le mérite d'avoir introduit dans la pratique des officines et dans les habitudes du public le goût d'une certaine recherche dans la forme qui est presque toujours l'indice de la bonne qualité du médicament.

La vogue des spécialités n'a pas été sans influence sur la création de ces usines spéciales où se fabriquent en grand les produits pharmaceutiques et sur les progrès qu'elles ont réalisés. Elles avaient montré ce qu'on pouvait faire et prouvé le mouvement en marchant. D'ailleurs comment démontrer au public, ignorant des nécessités de la pratique, que, s'il trouvait des différences si marquées entre des préparations de même ordre, cela tenait à ce que l'exécution d'une formule magistrale ne pouvait se comparer à une fabrication industrielle? Quelques pharmaciens eurent l'idée d'appliquer aux médicaments officinaux, consacrés par l'usage, les procédés qui réussissaient si bien aux spécialistes. L'idée était bonne et a fait son chemin. Aujourd'hui on compterait aisément les pharmacies où l'on prépare encore les poudres, les extraits, les sparadraps, les tablettes, les granules et même les eaux distillées aromatiques. Le nombre en décroît de jour en jour, à mesure que s'éteignent et disparaissent les vieilles officines où s'était conservé, avec le respect des traditions, le matériel nécessaire à toutes les opérations de laboratoire.

Le pharmacien isolé, avec ses instruments primitifs et son personnel inexpérimenté, ne peut soutenir la lutte contre la vapeur, les machines et les appareils de toute sorte dont dispose le fabricant. Il obtient péniblement et avec plus de frais des produits inférieurs en qualité. Quelques formes médicamenteuses très-répandues exigent même un outillage qui ne pourrait trouver place dans le laboratoire d'une officine.

Ainsi deux courants très-nets se sont établis dans la pratique pharmaceutique; ils y ont pris déjà un rôle prépondérant et, s'ils n'existaient pas, la part que la pharmacie pourrait prendre aux expositions internationales serait bien restreinte.

Cependant les spécialités sont incessamment traquées, et le développement progressif de l'industrie dont nous venons de parler n'est pas suivi avec satisfaction par les écoles de pharmacie. Cette situation assez étrange mérite que nous nous y arrêtions un instant.

L'exercice de la pharmacie est réglementé par une loi qui date d'un siècle : la loi du 21 germinal an XI, dont l'abrogation, ou du moins la modification dans le sens des idées modernes, depuis longtemps réclamée, souvent promise et toujours renvoyée à la suite des lois politiques, serait saluée comme une délivrance par les intéressés. Déjà en 1867, le rapporteur de l'Exposition attribuait à l'influence de cette loi la banalité et l'insuffisance de l'exposition pharmaceutique. Il faisait remarquer que toute innovation était impossible; que quiconque cherchait à introduire une nouvelle forme dans la thérapeutique était exposé à des poursuites qui ne s'arrêtaient même pas devant l'approbation académique; que le *statu quo* était la règle dont il n'était pas permis de s'écarter sans s'exposer aux rigueurs des tribunaux. Cette situation n'a pas changé. La loi de germinal, bien que séculaire, bien que mal assise, s'est maintenue intacte pendant que tout progressait autour d'elle. Tous les vingt ans et plus, une commission est chargée de réviser le Codex

ou pharmacopée officielle et d'y introduire les nouvelles substances, les nouvelles formules dont l'usage s'est établi dans la médication usuelle. Comment se rencontre-t-il encore des chercheurs assez désintéressés, assez épris de science pour s'occuper d'études sur des corps inusités, alors que la loi considère comme remède secret et proscrit comme tel tout ce qui n'est pas inscrit au Codex? Le chloroforme a été un remède secret pendant tout l'intervalle qui a séparé la découverte de ses propriétés anesthésiques en 1847 de la dernière édition du Codex en 1866, pendant une période de vingt ans. Tout pharmacien, délivrant du chloroforme avant 1866, pouvait être poursuivi et nécessairement condamné comme détenteur d'un remède secret. Tout récemment, l'Académie de médecine, consultée par le gouvernement, a dû déclarer, conformément à la loi, mais contre toute logique, que le sirop de chloral était un remède secret. Ces exemples montrent dans toute sa perfection la singularité ou plutôt la sénilité de la législation qui nous régit. Toute étude nouvelle serait vaine, tout progrès condamné d'avance, si l'autorité ne laissait parfois sommeiller la loi. Tel magistrat, s'il en avait la fantaisie, pourrait incriminer les plus loyales et les plus intéressantes tentatives.

Cela est si vrai que, parmi les nombreuses spécialités qui cherchent accès auprès du public et des médecins, il en est qui jouissent d'une immunité constante, d'autres qui sont traquées sans répit par le parquet, à l'instigation de l'école supérieure de Paris. Il est assez difficile de saisir les mobiles auxquels obéit l'école; elle paraît surtout hostile à l'annonce dans les journaux politiques. La réclame, habile à se cacher sous tant de déguisements imprévus, ne l'émeut que lorsqu'elle se montre loyalement au grand jour. Autant elle est indifférente aux petits moyens dont étaient coutumiers les pharmaciens les plus honorés de la génération précédente et au compérage médical occulte, autant elle est sévère pour l'annonce et pour ceux qui sollicitent ouvertement la clientèle, sans s'abaisser à des compromis regrettables.

L'école est chargée de la police de la pharmacie. Composée d'honorables savants, dont quelques-uns même sont illustres, qui n'ont touché à la pharmacie que pendant le temps nécessaire au stage réglementaire, elle ne considère, dans l'exercice de la profession, que ce qui intéresse le renom scientifique et la dignité du pharmacien, et manque de l'expérience nécessaire pour intervenir dans la pratique. Elle sait, par des renseignements officieux et sincères, que la pharmacie française est souffrante; que le diplôme, si difficile qu'il soit à acquérir, ne suffit pas à faire vivre son possesseur, et elle s'est préoccupée de remédier à cette situation fâcheuse. Or, pour elle, le remède efficace serait la suppression des spécialités, alors que les spécialités n'ont été imaginées que pour suppléer à l'insuffisance des ordonnances magistrales.

Il y a là un cercle vicieux dont l'école, avec ses idées absolues, sera impuissante à nous dégager. Pour celui qui examine les choses sans parti pris, il y a un fait incontestable : la spécialité a créé de nouvelles et précieuses ressources pour le pharmacien. Non-seulement elle s'est vite acclimatée en France, mais encore elle a été bien accueillie à l'étranger, où elle est mieux appréciée chaque jour. La spécialité, soigneuse de ses produits, a obligé toute la fabrication pharmaceutique à suivre ses propres progrès. C'est au public qui consomme, que ceux-ci ont profité tout d'abord. Malgré les résistances de l'école, malgré les rigueurs d'une loi surannée, ce mouvement ne sera pas ralenti. Il s'agit ici d'une lutte pour l'existence, d'un de ces efforts qui aboutissent à la découverte de nouveaux moyens de salut. La loi ne peut pas remonter le courant qui s'est établi, quand ce courant est nécessaire et légitime : elle doit, quand le moment opportun est venu, se contenter de lui assigner des limites normales (1).

Il en est de la pharmacie comme de la presse : une réglementation excessive est aussi

---

(1) Tout ce que dit là M. Ferrand est plein de vérité et de bon sens, mais le ministre est sur la question d'une incompétence absolue, et ceux qui le conseillent et le dirigent ont un parti pris qu'ils poursuivent depuis plus de quarante ans. Ils ont la foi dans leur utopie, semblables à ces dévots ensorcelés, sourds, aveugles et entêtés, sur lesquels rien ne peut agir. Dr Q.

embarrassante et périlleuse pour ceux qui l'appliquent que pour ceux qui la subissent. En ce qui nous concerne, c'est grâce à un certain libéralisme dans l'application de la loi, c'est grâce à des tolérances intermittentes que les producteurs français ont pu se créer à l'étranger des débouchés importants.

La fabrication en grand n'a pas davantage, avons-nous dit, la sympathie de l'école. Elle tend en effet à limiter le travail du laboratoire et à faire du pharmacien plutôt un commerçant qu'un préparateur et un chimiste. C'est un point de vue qui ne manque pas d'intérêt. Mais encore faut-il être de son temps et ne pas mettre obstacle par des préoccupations mesquines, à des perfectionnements dont tout le monde profite.

En résumé, la pharmacie française a réalisé dans ces dernières années des progrès considérables. Elle était représentée à l'Exposition de 1878 par plus de quatre-vingt-dix producteurs, spécialistes ou fabricants. Ce chiffre dépassait tellement celui qu'on avait relevé dans les expositions antérieures que l'espace réservé aux produits pharmaceutiques s'est trouvé trop étroit et qu'il a fallu le diviser à l'infini pour faire place à tous ceux qui méritaient de prendre part à ce grand concours. Nous espérons qu'à l'avenir la section pharmaceutique sera mieux partagée.

La pharmacie française s'est affirmée en 1878 comme nombre et comme importance. Elle n'exporte pas pour moins de dix millions de ses produits dans des contrées où l'exercice est libre et où elle a à lutter contre la concurrence locale et la contrefaçon. Non-seulement elle mérite une place aux expositions, mais peut-être pourrait-elle revendiquer la création d'une classe spéciale avec tout autant de titres que la parfumerie.

II. — La pharmacie a l'étranger.

Rien n'est plus favorable à l'opinion que nous avons soutenue dans le chapitre qui précède, que l'impression qui résulte de l'ensemble des expositions pharmaceutiques étrangères. Après l'Angleterre et les États-Unis d'Amérique, représentés par de nombreux exposants et de remarquables produits, il n'y a presque plus rien à citer. Or c'est en Angleterre et aux États-Unis que la pharmacie jouit de la plus grande liberté. Partout ailleurs une réglementation excessive enserre l'exercice de la pharmacie et lui interdit toute excursion libre hors des limites officielles; il est vrai que, par compensation, elle assure au pharmacien la jouissance entière et l'exploitation tranquille de son domaine; elle l'entoure par surcroît d'une considération toute particulière. Mais il nous semble que l'intérêt général doit être placé au-dessus de tout intérêt professionnel. Un tel état de choses s'oppose à toute innovation, à toute invention, à tout perfectionnement dont le grand public pourrait profiter, et si le pharmacien y trouve son compte, le reste de la population nous paraît un peu sacrifié.

Un coup d'œil rapide sur la législation des divers pays nous permettra de reconnaître quel est le régime qui convient le mieux au développement commercial et industriel de la profession.

Dans les pays du Nord et dans les contrées de langue allemande, l'accès de la pharmacie est difficile, tant par le nombre des années de stage et d'étude exigées, que par les examens à subir. La limitation du nombre des officines fait que chacune d'elles acquiert une grande importance et une valeur énorme. Certaines pharmacies en Allemagne se vendent jusqu'à 350,000 francs. Il y a un tarif légal et obligatoire; des mesures sévères défendent la pharmacie contre tout empiétement étranger. Dans de telles conditions, le propriétaire d'une officine, qui souvent est un chimiste distingué, est un personnage : il possède à la fois science et richesse, sources d'une considération légitime. Mais aussi qu'arrive-t-il? Absorbé par des recherches de laboratoire, par les analyses et les expertises dont il est chargé, ou même endormi dans les délices d'une situation qu'il n'a pas besoin de défendre, il abandonne à un aide la direction de l'officine, où sont préparés les médicaments, selon les rites et coutumes consacrés par la loi. Il faut que chaque progrès réalisé au delà de la frontière s'impose par le succès même qu'il obtient auprès du public, et reçoive l'approbation tardive de la pharmacopée officielle. Nulle initiative n'est permise, nulle invention ne peut voir le jour que sous le couvert du gouvernement. On croi-

rait qu'il s'agit plutôt ici de l'exercice d'une profession libérale que d'un commerce proprement dit.

En Belgique et dans les Pays-Bas, le régime est analogue à celui qui existe en France; la loi de germinal, très-légèrement amendée, y règne encore dans ses parties essentielles. Le mouvement qui s'est produit en France s'est propagé en Belgique, où l'autorité est tolérante et laisse faire. Les spécialités françaises ou leurs imitations y sont l'objet de transactions nombreuses.

Dans les États scandinaves, la condition des pharmaciens rappelle en beaucoup de points celle des apothicaires allemands. Leur nombre est limité; le prix des médicaments est fixé par un tarif légal; dans les villes du littoral, avec l'autorisation du roi, les pharmaciens peuvent exercer en même temps un autre commerce. La Norwège fournit toute l'Europe d'huile de foie de morue et de goudron pour l'usage médical.

En Espagne et en Portugal, le nombre des pharmacies est illimité. Quelques-unes sont importantes et fabriquent des produits analogues à ceux qu'on fait en France; dans le nombre, il en est d'assez remarquables. Bien que jouissant d'une liberté relative, les pharmaciens de la péninsule se contentent d'imiter avec plus ou moins de perfection les spécialités françaises. Ils montrent une certaine recherche de la forme à laquelle les ont accoutumés nos produits nationaux, très-appréciés dans ce pays.

On peut dire à peu près la même chose de l'Italie. Des législations diverses réglementaient la pharmacie avant l'unification. Les conditions imposées aux candidats pour obtenir le diplôme de pharmacien, généralement faciles à remplir, ont été modifiées dans le sens d'une plus grande sévérité. Le prix des médicaments est fixé par un tarif légal. Les progrès réalisés dans les préparations, à l'exception peut-être des gélatines médicinales, ne sont que des imitations françaises.

Les autres pays d'Europe n'ont envoyé que des produits insignifiants. Les contrées orientales, les gouvernements de l'Amérique du Sud et les colonies, à l'exception du Canada, avaient exposé de magnifiques collections de matière médicale, mais peu de produits préparés.

Revenons à l'Angleterre et aux États-Unis d'Amérique, nos seuls et redoutables concurrents.

En Angleterre, certaines préparations, inconnues ou peu répandues en France, trouvent une consommation considérable : telles sont les bières et boissons gazeuses médicinales et les poudres granulées effervescentes. On y prépare, comme chez nous, de grandes quantités de pilules dragéifiées. La liberté et la concurrence ont amené ces préparations à un grand développement commercial et à une perfection réelle. Il y a quelques années à peine, l'exercice de la pharmacie en Angleterre était complètement libre; de là, des abus nombreux qu'il a fallu réprimer. Mais en mettant un frein à la licence, le gouvernement n'a pas banni la liberté. Aujourd'hui quiconque veut exercer la pharmacie doit posséder l'un des quatre titres reconnus par la loi; mais, sous la protection de ce titre, il jouit de la même indépendance que tout autre commerçant. L'ensemble de l'exposition pharmaceutique anglaise prouve à quel point ce régime est favorable à la vulgarisation des inventions utiles et au développement des affaires.

La même remarque s'applique aux États-Unis. Quelques États ont promulgué une loi pharmaceutique; mais cette loi est restée à peu près lettre morte, et, par le fait, l'exercice est libre. Le titre de pharmacien s'obtient en justifiant d'un certain nombre d'années de stage et de cours et d'un examen passé devant les professeurs et les membres du collège de pharmacie.

Les pilules dragéifiées de toute espèce, les poudres comprimées, les extraits fluides, sont en grand usage aux États-Unis ainsi qu'au Canada. Ils représentent une fabrication considérable. En même temps, on y consomme beaucoup de spécialités françaises, et la plupart sont l'objet de contrefaçons.

En résumé, le régime de la liberté, même excessive, est de beaucoup le plus favorable aux progrès de la fabrication comme à l'accroissement des transactions.

En France, où la réglementation est exagérée, il a suffi de quelque tolérance pour que des

résultats sérieux aient été obtenus. Nous avons déjà dit à quelle qualité les produits français devaient le bon accueil qui leur est fait partout. Il serait étrange que, sous un prétexte spécieux de dignité professionnelle et de respect des traditions, on cherchât à enrayer le mouvement sans cesse grandissant de nos exportations.

La concurrence n'existe chez nous qu'entre nationaux, puisque les produits pharmaceutiques étrangers n'ont pas libre entrée sur notre territoire. On en pourrait déduire que notre supériorité est fictive et manque de contrôle. Un rapide coup d'œil jeté sur les expositions étrangères suffit pour l'établir, et d'ailleurs nos produits, s'ils n'ont pas à subir de comparaisons dangereuses chez nous, ne peuvent les éviter au delà de nos frontières. Nous avons déjà indiqué, et cela nous paraît suffire, que le chiffre de nos exportations, qui s'accroît chaque année, était en 1877 supérieur à 10 millions de francs.

SAVONS ET INDUSTRIE STÉARIQUE

I

INDUSTRIE STÉARIQUE

La consommation des bougies stéariques allant sans cesse en augmentant et s'imposant chaque jour davantage dans toutes les classes de la population, tant en France que partout ailleurs, il est intéressant de saisir l'occasion qu'offrent les grandes expositions internationales pour déterminer si la fabrication d'un tel produit, devenu indispensable aux besoins de chacun, a participé, et dans quelle mesure, à la marche progressive, qui est la loi constante de l'industrie.

Il est superflu, après les nombreuses fois que cela a déjà été écrit, de rappeler ici les origines de cette industrie, encore relativement moderne. Elles se trouvent indiquées dans tous les rapports qui ont été publiés à la suite de nos grandes expositions, depuis 1834, et les hommes de mérite qui ont guidé ses premiers pas y reçoivent les justes hommages de reconnaissance auxquels ils ont droit. L'un d'eux, M. de Milly, a quitté ce monde peu avant l'exposition dernière, laissant un nom et des souvenirs impérissables dans cette industrie; l'autre, M. Chevreul, peut encore être témoin des services rendus par ses remarquables travaux sur les corps gras, travaux qui demeurent une des gloires de sa belle carrière.

Pour produire des bougies stéariques d'une éclatante blancheur et d'une bonne qualité les moyens sont depuis longtemps connus et passés parmi les fabricants à l'état élémentaire, et, sous ce rapport, ils paraîtraient avoir dit leur dernier mot, si, en industrie, il pouvait y avoir un dernier mot.

ÉTAT ACTUEL DES PROCÉDÉS DE FABRICATION

Actuellement on traite les corps gras soit par l'un, soit par l'autre des moyens suivants :

1° Ou bien par la saponification calcaire sous pression de vapeur, avec ou sans agitation, dans des autoclaves en fer ou en cuivre, et sans distillation à la suite;

2° Ou bien par la saponification acide, suivie ou non suivie de distillation.

Par le premier procédé, on obtient des acides stéariques blancs, secs, durs à point, de pression élevée et propres à la bougie blanche, résonnante, d'aspect magnifique et de premier choix.

L'acide oléique qui en provient est à peu près neutre et obtient une préférence marquée, sur tous les marchés, sur l'acide oléique de distillation.

La glycérine contenue dans le corps gras saponifié s'en sépare avec facilité et à peu près en totalité.

Par le second procédé, le rendement en acide stéarique est supérieur dans la propor-

tion de la différence de fusibilité de la matière obtenue; mais l'acide oléique est moins estimé.

Les bougies qui proviennent de ce mode de traitement peuvent être aussi blanches que les autres; mais elles sont moins compactes, moins dures, et, pour paraître avec avantage dans la consommation, elles sont d'ordinaire mélangées d'une partie quelconque d'acide stéarique de saponification calcaire.

La distillation rend des services éminents dans la fabrication des bougies; c'est par elle qu'on échappe à l'insuffisance du suif, qui, en certaines époques, se raréfie soit par pénurie de production, soit par la spéculation locale; alors intervient l'huile de palme. Cette huile nous arrive des côtes d'Afrique ou des entrepôts d'Europe par quantités considérables; on la distille, ou pure, ou en l'alliant à quelques matières grasses animales, et on arrive à obtenir des produits bons et fort beaux qui deviennent meilleurs encore par un mélange avec l'acide stéarique de saponification, comme il est dit ci-dessus.

En indiquant où en sont actuellement les procédés de fabrication de l'industrie des bougies stéariques, on ne peut se dispenser de rappeler que les mêmes étaient déjà en usage à l'époque de l'exposition universelle de 1867, et conséquemment on est amené à en conclure que cette industrie, si elle s'est développée considérablement comme quantité de produits livrés à la consommation, est *demeurée à peu près stationnaire dans ses procédés de fabrication*.

L'esprit chercheur des fabricants de bougies s'est dirigé, dans ces dernières années, non vers des théories nouvelles, exposant à des mécomptes souvent fort coûteux, mais les a portés à trouver soit des combinaisons mécaniques propres à augmenter économiquement la production, par des simplifications dans le travail, soit à découvrir des moyens meilleurs d'utilisation des bons produits.

Évidemment, dans cette voie, des résultats incontestables ont été obtenus, aussi bien en faveur du fabricant qu'en faveur du consommateur de bougies, c'est-à-dire du public. La meilleure preuve, celle qui vaut mieux que les explications les plus détaillées, c'est qu'à qualité égale il est notoire que le prix de la bougie, de 1867 à 1878, a été réduit d'au moins 15 pour 100. Cette réduction est uniquement le résultat des économies produites dans l'ensemble du travail; la mercuriale des matières premières, ni en plus ni en moins, n'y est en aucune façon comprise.

Si cette économie n'a pas profité de toute son importance au budget de chaque ménage, c'est parce qu'elle a été paralysée en grande partie par l'impôt sur la bougie survenu depuis huit ans.

Il n'est pas douteux que le développement considérable qui n'a cessé de se produire dans la fabrication de la bougie stéarique ne soit lui-même une des principales causes des économies réalisées dans la fabrication; personne, en effet, n'ignore que les frais généraux d'une exploitation quelconque pèsent d'autant moins sur un même produit que ce produit est créé plus abondamment. A ce propos, c'est le cas d'espérer de nouvelles réductions sur le prix de la bougie; car, malgré le gaz et les huiles de toutes sortes, la fabrication des bougies dépasse, chaque année, dans son ensemble la quantité produite l'année précédente.

Entre les deux expositions de 1867 et de 1878, on peut évaluer l'augmentation de la production des bougies parmi toutes les fabriques françaises à environ 40 pour 100.

Il existe en France une trentaine de fabriques d'acide stéarique; dans aucun autre pays, cette industrie ne s'est autant répandue.

Trois fabriques se bornent à la simple production de l'acide stéarique, sans la faire suivre de la fabrication des bougies; toutes les autres se livrent à la fabrication entière, c'est-à-dire à la fabrication de l'acide stéarique et de la bougie. Parmi ces dernières, la moitié environ travaille avec les deux systèmes en usage, celui de la saponification et celui de la distillation; plusieurs, et ce sont les plus importantes, y joignent la fabrication des savons, pour consommer par elles-mêmes l'acide oléique qu'elles produisent; l'autre moitié se borne à produire au moyen de la saponification calcaire seulement.

Si, depuis 1867, la vente de la bougie s'est accrue d'environ 40 pour 100, le nombre des

usines, par contre, est demeuré stationnaire ; elles se sont ensemble partagé cette augmentation.

A peu près toutes ont pris part à l'exposition de 1878. Le jury a été frappé de cette circonstance que toutes présentaient des produits en quelque sorte accomplis, et il s'est trouvé dans le plus grand des embarras lorsqu'il a fallu faire un choix pour attribuer les distinctions dont il pouvait disposer. En effet, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, chaque fabrique est en mesure, aujourd'hui, de produire de belles et de bonnes bougies, et conséquemment de placer sous les yeux des visiteurs des types également parfaits; force a donc été au jury de s'arrêter moins à la beauté des produits exposés que de rechercher parmi les maisons exposantes celles qui avaient, dans le passé, contribué le plus à la vulgarisation des meilleurs procédés de fabrication, ou qui avaient, à un titre quelconque, acquis un relief dont il pouvait être juste de tenir compte.

UTILISATION DES SOUS-PRODUITS

La fabrication de l'acide stéarique n'aboutit pas seulement à la production de la bougie, elle donne un produit accessoire, qui est l'acide oléique, dont la valeur équivaut aux deux tiers environ de la valeur de l'acide stéarique; en plus, elle donne un important sous-produit, la glycérine, dont on est arrivé à tirer un grand parti.

L'acide oléique provenant des opérations dans lesquelles la distillation n'est pas employée, obtient dans le commerce un prix supérieur à l'acide oléique de distillation, et son écoulement est assuré en tout temps, alors que l'oléine de distillation est souvent délaissée et devient parfois pour le fabricant une cause d'un gênant encombrement. La savonnerie et la draperie sont les industries qui consomment l'acide oléique des deux sortes, mais difficilement celui provenant de distillation. Quant à la glycérine, ce produit, il y a vingt ans, n'avait en quelque sorte pas de valeur ; les fabricants la laissaient s'écouler dans le ruisseau, en même temps que les eaux de la saponification. Mais de nombreux emplois ayant été trouvés depuis lors à ce sous-produit, on a cherché à le recueillir avec grand soin, et maintenant il représente, dans le prix de revient de la bougie, une quote-part qui n'est pas sans importance.

La glycérine, comme on sait, est une matière sucrée, mais elle ne fermente pas; c'est une matière hygrométrique, mais elle ne se dessèche pas. Tout tissu animal ou végétal imprégné de ce produit reste humide, souple, apte dès lors à beaucoup d'emplois, notamment aux opérations des tissages mécaniques, de la corderie, de la fabrication des toiles, etc. C'est, de plus, un antiseptique largement utilisé aujourd'hui dans les différentes affections de la peau, comme dans le pansement des plaies; enfin la parfumerie y a trouvé une nouvelle mine à exploiter et l'a utilisée comme base d'une foule de préparations.

Combinée avec les éléments de l'acide nitrique, la glycérine donne naissance à une huile lourde, très-explosible, très-dangereuse à manier ou à fabriquer : c'est la nitroglycérine; mais le danger s'atténue considérablement si la nitroglycérine est mélangée avec une substance pulvérulente, d'ordinaire une matière minérale : ce mélange devient la dynamite.

Cette énumération sommaire ne donne pas la liste complète de toutes les applications réalisées dans l'emploi de la glycérine depuis une vingtaine d'années; elle suffit cependant pour faire comprendre comment une substance précédemment négligée et presque sans aucune valeur a pu, en si peu de temps, conquérir dans l'industrie une place marquée et devenir une marchandise recherchée, cotée au marché à un prix an moins aussi élevé que celui de l'acide oléique lui-même, et d'un placement plus facile encore.

Ainsi qu'il a été dit ci-dessus, l'acide oléique de distillation, qui, dans les fabriques où la distillation fonctionne, est obtenu en quantités importantes, vendables parfois avec difficulté, est un produit encombrant, dont le fabricant est souvent embarrassé. On s'est bien souvent efforcé de trouver des emplois nouveaux à cette huile, mais sans succès bien appréciable. Cette situation a inspiré à MM. Marius Olivier et Radison, de Lyon, l'idée de tourner la difficulté, et, au lieu de chercher un nouvel emploi à un tel produit, ils se sont

demandé s'il n'y aurait pas lieu de ramener cet acide oléique à son primitif état d'acide gras.

A la suite d'essais de tout genre et de recherches aussi laborieuses que coûteuses, soutenues avec une persévérance qui leur fait honneur, MM. Olivier et Radison sont parvenus à transformer, au moyen de la potasse, cet acide oléique en acide gras, d'une fusibilité de 50 degrés environ, c'est-à-dire d'une fusibilité permettant d'obtenir, sans pression préalable ni à froid ni à chaud, des bougies courantes suffisamment blanches pour servir à la consommation comme bougie de troisième qualité et avec un rendement de 85 pour 100 de bougies pour 100 kilogrammes d'acide oléique.

M. Olivier a exposé des bougies ainsi produites. Elle représentent évidemment un service rendu à l'industrie et de grandes difficultés vaincues; mais ces bougies, il faut bien le dire, ne paraissent capables d'entrer dans la consommation courante qu'à partir du jour où elles auront acquis un plus grand degré de blancheur et qu'elles auront perdu l'odeur désagréable et le toucher poisseux qui les caractérisent.

Cette innovation constitue le progrès le plus saillant qu'on aperçoive dans l'industrie stéarique depuis plusieurs années. A l'usage, il ne pourra manquer de s'améliorer. Déjà M. Fournier exploite en grand ce procédé dans son usine de Marseille, avec le concours de M. Radison, et il en retire des avantages sérieux. Il était parfois si encombré des acides oléiques provenant de ses distillations, qu'il était contraint de ralentir sa fabrication pour ne pas augmenter son encombrement; et maintenant ces cas ne peuvent plus se présenter.

Il faut le répéter, cette innovation n'a de mérites que pour les fabriques surchargées d'acide oléique de distillation et qui n'en ont pas un écoulement suffisant; pour les autres, elles n'ont pas à s'y intéresser, attendu que, jusqu'à présent, rien dans ce nouveau procédé n'incite à croire qu'il contient d'autres avantages que celui qui vient d'être indiqué.

CARACTÈRE DE LA FABRICATION FRANÇAISE

La fabrication des bougies s'est développée en France dans une proportion qu'aucun pays étranger n'atteint, et si l'on veut rechercher la cause de ce développement exceptionnel, on la trouve incontestablement dans cette circonstance, que l'ensemble de la population est dans une aisance qui ne se rencontre pas ailleurs. C'est aussi dans ce degré d'aisance qu'il faut chercher l'explication de ce fait, à savoir que, proportionnellement au nombre et à l'importance des fabriques en fonctionnement dans chaque pays, c'est en France qu'on fabrique les bougies les plus belles, les plus dures et les plus estimées. Non pas qu'ailleurs on ne sache produire des matières aussi parfaites, mais ailleurs on recherche, plus que dans notre pays, le bon marché, et ce bon marché ne s'obtient en bougies, comme en toute autre chose, qu'aux dépens de la qualité.

PAYS ÉTRANGERS

L'Exposition de 1878 n'a rien laissé à désirer à qui voulait se rendre compte de l'industrie stéarique dans les pays étrangers, car les principales usines de l'Europe y étaient somptueusement représentées.

On sait depuis longtemps quelle est l'importance exceptionnelle de la *Prices Patent Candle Company*, de Londres, la plus colossale fabrique de bougies du monde entier. Son exposition comprenait tout ce que l'industrie stéarique peut produire directement et indirectement; mais elle montrait surtout cette simple sorte de bougie, qui fait le fond de sa force et qui sort de sa vaste usine par quantités énormes pour aller se répandre dans tous les pays du globe où l'Angleterre est connue. Ces bougies ne sont ni aussi bonnes ni aussi belles que les nôtres; elles ont un degré de fusibilité bien inférieur et une blancheur bien moindre, puisqu'elles proviennent de la distillation; mais elles ont le mérite du meilleur marché, et elles répondent à la vieille habitude des Anglais, qui s'en contentent. A côté d'elles, nos belles bougies ne trouveraient pas plus d'écoulement rémunérateur en Angleterre, que les Anglais n'en trouveraient en France avec les leurs.

Deux grandes fabriques d'acide stéarique et de bougies existent en Hollande : celle de Gouda et celle d'Amsterdam, toutes deux en compagnie anonyme. Les bougies de leur fabrication sont d'une forme plus soignée, d'une qualité plus ferme, d'une blancheur plus générale que celles qui sortent d'Angleterre, quoique provenant, en majeure partie, de la distillation des palmes; ces deux établissements trouvent dans une active exportation l'élément de leur activité; elles alimentent tous les marchés lointains à l'aide des facilités qui leur sont offertes par la marine néerlandaise.

Une fabrique importante de bougies fonctionne à Bruxelles, sous le nom de Manufacture royale des bougies de la Cour. On y travaille exclusivement par voie de décomposition sulfurique, avec emploi de suif et d'huile de palme. L'acide stéarique de cette usine se rapproche le plus de nos bons produits français, auxquels il vient assez souvent faire concurrence sur le marché de Paris. Le droit de 5 pour 100 *ad valorem* est parfois insuffisant pour l'arrêter à la frontière, attendu que les diverses économies qui peuvent se faire en Belgique, soit sur le charbon, soit sur les matières premières, aboutissent à compenser ce droit.

En Autriche, l'industrie de la bougie stéarique est représentée par un certain nombre d'établissements disséminés dans les grands centres de population; à Vienne, notamment, on rencontre deux grandes et anciennes fabriques travaillant parfaitement et jouissant d'une notoriété de premier ordre, à savoir la Société anonyme des bougies d'Apollon et la maison Sarg et C^ie, connue sous la qualification de bougies Demilly.

Dans cette dernière usine, on a joint à la fabrication de l'acide stéarique une industrie relativement nouvelle, celle de l'ozokérite ou cire minérale de la Galicie ou de la Hongrie. Cette cire artificielle est utilisée dans différents emplois sous le nom de *cérésine*, et sa consommation ne cesse d'augmenter, vu son bas prix, comparativement à la cire d'abeilles.

Une autre maison de Vienne, celle de M. Wagenmann et C^ie, a exposé aussi, à côté de superbes bougies stéarique, une collection de cérésine préparée pour les divers usages auxquels ce produit peut servir.

Il serait trop long d'énumérer toutes les fabriques de bougies qui sont réparties dans tous les pays de l'Europe. Partout cette industrie possède des représentants, et partout la fabrication se développe de plus en plus. En Suède, en Danemark, en Russie, l'Exposition de 1878 a fait voir des produits stéariques bien fabriqués. En Italie, cette fabrication a pris une extension considérable, et notamment l'établissement des frères Lanza, de Turin, qui compte aujourd'hui parmi les usines qui honorent un pays. De bonnes fabriques de bougies existent également en Espagne et en Portugal. Mais la conclusion qui s'impose, après l'examen de la production des bougies stéariques dans tous les pays de l'Europe, est absolument à l'avantage de la France, car, nulle part, si avancé en civilisation que soit le pays, on ne rencontre une consommation de bougies stéariques aussi considérable qu'en France, autant d'usines qui les fabriquent, autant de consommateurs qui les exigent belles et bonnes, et, de ce fait incontestable, il serait difficile de ne pas conclure que, de tous les pays, c'est la France qui possède la masse la plus grande de population aisée. La France, comme tous les pays, possède l'éclairage à l'huile et l'éclairage au gaz, ce qui ne l'empêche pas de consommer plus que partout ailleurs l'éclairage le plus coûteux, celui des bougies, et il n'est pas besoin d'autre statistique pour se faire à l'égard de l'aisance publique une opinion exacte.

II

SAVONNERIE

La grande industrie de la savonnerie, cette industrie qui remue des capitaux énormes a été représentée à l'Exposition de 1878 plus largement qu'à aucune autre exposition, non seulement par les vieilles marques de Marseille, qui se bornent à ne fabriquer que ses savons, dont la réputation est légendaire, mais par nombre d'autres usines, qui se sont successivement développées soit à Marseille même, en dehors de cella-là, soit ailleurs en

France, et qui fabriquent tout à la fois les mêmes sortes que le type marseillais et les diverses autres sortes auxquelles la consommation s'habitue graduellement sous l'aiguillon du meilleur marché.

La concurrence est grande parmi les différentes sortes que se disputent le consommateur. La plupart des notabilités de la savonnerie, peut-être à cause de cela, ont tenu à honneur de profiter de l'Exposition pour soumettre leurs produits à l'appréciation du public. C'est ce qui explique la quantité et la diversité des savons qu'on a pu remarquer dans les galeries de la classe 47.

Afin de mieux passer en revue l'industrie en question, il convient de la diviser en trois parties distinctes, selon qu'on y est d'ailleurs amené par l'examen des produits eux-mêmes, lesquels peuvent assez bien se classer en trois types principaux, savoir :

Savons marbrés de Marseille;

Savons unicolores mousseux;

Savons d'oléine, etc.

Savons marbrés de Marseille.

L'attention du visiteur compétent parcourant la galerie destinée aux produits chimiques, a été arrêtée à coup sûr devant les quatre grandes vitrines qui encadraient le salon central de cette classe. Ces vitrines représentaient des spécimens des quatre grandes divisions de la classe, c'est-à-dire la savonnerie, la stéarinerie, les produits chimiques proprement dits et les couleurs. Celle attribuée à la savonnerie était occupée totalement par une exposition collective des produits de ceux des fabricants marseillais qui ont continué à travailler selon les procédés du savon marbré de Marseille, auxquels est due l'ancienne et universelle réputation de ce savon.

En matière de savonnerie, il ne faut pas s'attendre à enregistrer des inventions d'une exposition à l'autre, ces expositions fussent-elles à nombre d'années de distance l'une de l'autre; les huiles et les graisses ne peuvent donner maintenant ni plus ni moins qu'autrefois, et les procédés de fabrication ne peuvent offrir à la science ni un fait ignoré ni une découverte intéressante; d'un autre côté, les moyens mécaniques ne peuvent avoir, dans cette industrie, qu'un rôle effacé, sans presque aucune influence sur le prix de revient, d'où la conséquence que cette industrie eût été stationnaire dans ses procédés de fabrication, si l'immense développement de la consommation ne fût venu pousser toutes les fabriques à grandir et à les lancer dans les voies d'une concurrence plus active que jamais, à la suite de laquelle beaucoup ont été entraînées à produire des savons d'un type nouveau, offrant à l'acheteur l'appât du bon marché, qui, en matière de savon, est presque invariablement trompeur à l'emploi.

La fabrication de Marseille n'a pas été exempte de ces dispositions, et, à côté de son type loyal, d'autres sortes de savons, même à Marseille, ont obtenu la faveur des consommateurs sous l'aiguillon de prix réduits; si, en savonnerie, le bon marché était une concession faite à l'acheteur, il y aurait lieu de s'en applaudir, mais les réductions de prix qui se sont produites depuis un certain nombre d'années ont constamment marqué une réduction équivalente et plus qu'équivalente dans la qualité; si bien que le consommateur, dans un grand nombre de cas, paye du mauvais savon plus cher que du bon.

Pour éclairer le consommateur de savon sur son véritable intérêt et pour élever une défense plus compacte contre l'envahissement des produits douteux, il a été formé, à Marseille, entre tous les fabricants travaillant toujours selon les procédés qui ont fait la réputation du savon de Marseille, un syndicat professionnel, qui s'est donné le programme de lutter contre la fraude sous toutes les formes, de défendre les intérêts généraux de la savonnerie, de rechercher les améliorations utiles, de faire respecter les saines traditions de la fobrication marseillaise, de maintenir dans son intégrité la qualité du produit qui a valu au savon de Marseille la notoriété dont il jouit, et enfin d'éclairer le consommateur sur la valeur intrinsèque comparative du bon et du mauvais savon.

L'exposition de ce syndicat a présenté sous les yeux du public toutes les sortes de savons formant la fabrication normale de Marseille. Tant à cause de l'importance des

maisons que ce syndicat représente qu'à cause de la qualité des produits qu'elles fournissent et du but qu'elles poursuivent, le jury s'est fait un devoir d'accorder à ce syndicat un diplôme d'honneur comme récompense collective et impersonnelle. Ce diplôme est accordé au savon marbré de Marseille, dont la réputation est faite depuis longtemps. Trois des exposants compris dans cette collectivité ont, en outre, exposé pour leur compte particulier, chacun dans une vitrine personnelle et sous leur marque individuelle, et le jury a décerné une médaille d'or à chacun d'eux. Pour l'un des trois, M. Roulet, elle a été suivie de la croix de la Légion d'honneur; les deux autres, MM. Arnavon et Roux, sont décorés de date antérieure, chacun en sa qualité de fabricant de savon.

Ces distinctions ont eu pour but de bien prouver que le jury a considéré comme digne d'éloges la persévérance avec laquelle les savonniers du syndicat défendent la cause de la bonne qualité, alors surtout que, quoi qu'on fasse, aucun bon marché n'est réellement aussi avantageux qu'elle. Peu de produits de grande consommation domestique sont l'objet de sophistications plus variées et plus déplorables; elles laissent le plus souvent au consommateur, que le bas prix attire, une perte supérieure à l'économie d'achat qu'il pense réaliser.

Le savon marbré de Marseille a dû son succès, dans le passé, à son prix relativement peu élevé et à la garantie de pureté que la marbrure donnait à l'acheteur; une telle garantie était utile et commode. Ce savon est constitué, comme beaucoup d'acheteurs le savent, dans les proportions suivantes :

Corps gras	57	pour 100.
Alcali	7	—
Eau	34	—
Divers	2	—
	100	pour 100.

La moindre addition d'eau au-delà des 34 pour 100 détruisant la marbrure, l'acheteur, par le seul fait que le savon est bien marbré, se savait à l'abri de la fraude, du chef de l'eau. Malheureusement il restait un autre moyen de le frauder, et celui-ci ne s'aperçoit pas à l'œil; c'est l'introduction des matières terreuses en poudre fine, telles que le talc, le sulfate de baryte, etc., introduction qui a pour effet d'augmenter le poids du savon et de permettre de l'offrir à meilleur marché.

A dater de la mise en pratique de ces moyens de vendre le savon de Marseille en baisse, la confiance en sa bonne qualité a été ébranlée, et, depuis une dizaine d'années, il a moins participé que tous les autres savons à l'immense développement qu'a pris la consommation. Ce sont les savons additionnés d'eau et de matières inertes qui, à cause de l'attrait du bon marché, en ont eu le bénéfice. Il en a été de même pour l'exportation.

On ne peut que regretter pour les consommateurs ces fausses économies, car le savon marbré de Marseille a toujours été et restera toujours le savon le meilleur marché relativement à sa valeur intrinsèque.

Il convient cependant de constater un commencement de réaction, soit en France, soit à l'étranger, en faveur des savons marbrés purs. Peu à peu la vérité se fait jour; il faudrait désespérer du bon sens de la consommation, si elle ne se rendait pas finalement compte que le bon marché est une dangereuse illusion; car, dans la plupart des cas, l'effet utile du produit signalé par le bas prix est encore moindre que l'économie qu'on croit obtenir; ce qui se résume à dire qu'en bien des cas, et en savon notamment, le mauvais produit coûte plus cher que le bon.

En 1876, il s'est fabriqué à Marseille environ 48 millions de kilogrammes de savon marbré et environ 38 millions de kilogrammes de savon blanc; jamais la production n'avait atteint ces chiffres.

Savons marbrés, façon Marseille, fabriqués en France ailleurs qu'à Marseille.

On pourrait, au premier aperçu, s'étonner qu'une industrie aussi considérable que celle du savon de Marseille ne se fût point dispersée dans toutes les parties de la France; c'est

cependant ce qu'on voit, et, sauf deux ou trois fabriques dont il va être parlé, nulle part qu'à Marseille cette sorte de savon n'a pu s'implanter.

Cela s'explique aisément.

Sans compter les obstacles que rencontrent tous ceux qui entreprennent la fondation d'une fabrication dans un centre où elle est encore inconnue, des difficultés d'une autre nature se présentent, avec lesquelles il faut lutter sans cesse.

Un savonnier, à Marseille, trouve immédiatement sous la main, à mesure de ses besoins et jour par jour s'il le désire, l'aliment assuré de sa fabrication. Un grand nombre de maisons d'importation peuvent l'approvisionner de graines de toutes les espèces, et de nombreuses fabriques d'huile tiennent le marché largement pourvu de toutes les sortes que peut employer la fabrication du savon.

Ailleurs qu'à Marseille, rien de semblable. Ailleurs le savonnier est livré à lui-même et ne rencontre sous sa main aucun moyen d'alimentation de son usine; aucun marché suffisamment fourni n'est à sa disposition pour la matière première, et il faut qu'il aille la chercher à des distances incommodes.

Cependant diverses savonneries façon Marseille se sont établies, notamment à Nantes, à Rouen et un peu à Paris.

La savonnerie de Nantes est particulièrement remarquable par l'importance qu'elle a su acquérir et par les difficultés qu'elle a su vaincre.

MM. Serpette, Lourmand, Larrey et Cie, de Nantes, ont une fabrication de savons absolument identique au vrai savon marbré du syndicat de Marseille, bleu vif et bleu pâle et savon blanc. La consommation ne fait aucune différence entre ces deux marques, et tout ce que l'on peut dire en l'honneur de la marque de Marseille peut s'appliquer à la savonnerie de Nantes. Mais combien de difficultés les fondateurs de cette usine n'ont-ils pas trouvées en plus. A Nantes, tout était à créer : fabrique de soude et de sulfate et fabrique d'huiles, importation des graines de toutes sortes et de toutes provenances, c'est-à-dire que pour commencer ils ont trouvé le néant autour d'eux.

Tout cependant a été fait. Ils ont créé une fabrique de sulfate et de soude; ils ont fait construire ou acquis quatre navires à voiles, fondé des comptoirs sur la côte occidentale d'Afrique pour l'achat aux naturels des graines de sésame ou d'arachide, fondé d'autres comptoirs en Italie et en Algérie, pour les huiles d'olive, et à Pondichéry pour les sésames, et, chez eux, une huilerie pour triturer toutes ces graines, que leurs propres navires importent sans discontinuer.

Une installation aussi considérable fait honneur à cette grande maison. Le jury s'est empressé de lui décerner une médaille d'or. En 1868, M. Serpette avait reçu la croix de la Légion d'honneur pour l'importance de son industrie.

Une autre fabrique de savon façon marbré de Marseille fonctionne à Rouen dans des proportions plus restreintes; mais, avec le temps, elle pourra s'y développer, car elle travaille bien.

A Paris, cette fabrication existe depuis nombre d'années sans avoir jamais pu s'y développer sensiblement; car, pour l'alimentation des matières premières, l'infériorité de situation est trop lourde, comparativement à celle de Marseille.

Savon unicolore de Marseille, dit savon mousseux blanc.

Il faut remonter à un certain nombre d'années pour trouver l'origine de ce genre de savon.

La consommation avait conservé l'habitude d'accorder une préférence marquée aux savons marbrés de Marseille, qui alimentaient tous les marchés, et cette préférence avait sa raison d'être dans la garantie qu'ils présentaient à cause de leur marbrure bien nette; à cette époque, la garantie était justifiée. Mais alors déjà la concurrence essayait activement des moyens de lutter contre ce savon par des sortes nouvelles et à meilleur marché qui possédassent l'avantage d'une membrure d'imitation, tout en cachant une addition de matières inertes. Les savonniers de la Suisse et, à leur suite, des savonniers de l'est et

du centre de la France entrèrent dans cette voie. Des savons de toutes sortes furent offerts à la consommation avec marbrure marseillaise. Cette marbrure, dite *avec manteau*, similaire à celle du savon de Marseille, s'obtenait par l'addition à la pâte, de sulfure de fer pour le savon bleu pâle et de pareil sulfure avec un peu d'ocre rouge pour le savon bleu vif.

Cette marbrure ne fut pas recherchée longtemps, parce qu'elle se décolorait à la surface. Pour la rendre plus stable, il a suffi de mélanger dans la pâte un peu de bleu d'outremer ou d'ocre rouge.

Ces savons étaient des produits bien définis et à rendement normal et nullement surmené.

La consommation du savon allant rapidement en augmentant, Marseille éprouvait le besoin de lutter contre la concurrence, qui se développait partout, et de créer diverses sortes de savons qui pussent demeurer plus directement attachées à sa fortune. Le savon blanc mousseux fut le produit devant soutenir la lutte, et, pour cela, il suffisait d'utiliser des procédés déjà connus, permettant d'obtenir un rendement plus considérable, c'est-à-dire le procédé dit *d'empâtage*, au moyen duquel on pouvait augmenter le rendement jusqu'à 200 pour 100 et plus.

Ce savon est très-mousseux; il est sensiblement plus mousseux que le savon marbré de Marseille, à cause de l'huile de palmiste, dont il est en majeure partie composé, alliée ou non à l'huile de coco ou aux graisses d'os, et à un excès d'alcali.

Si ce savon pouvait être retenu dans les limites d'une quantité loyale, comme est le savon marbré, il n'y aurait qu'à se féliciter de la faveur qu'il a obtenue. Sa fabrication est la cause déterminative de nombreuses opérations commerciales, notamment d'une active importation d'huile de palmiste, et conséquemment d'nn aliment utile à notre navigation. Malheureusement l'abus a promptement suivi l'extension que ce savon à prise dans la consommation, et de Marseille même est parti l'exemple de sa sophistication au moyen d'additions d'eau, de talc, de sulfate de baryte, de silicate de soude, etc., additions qui ont pour but d'augmenter le poids et de faire la concurrence par la diminution des prix.

En résumé, le savon blanc mousseux est devenu d'un emploi considérable, et il a compté, dans la fabrication générale de Marseille, en 1876, pour quelque chose comme 38 millions de kilogrammes par an, sur une production totale marseillaise d'environ 90 millions de kilogrammes.

Le jury, tout en regrettant que ce savon soit l'objet de sophistications qui peuvent s'y cacher sans être suffisamment visibles, n'a pu se refuser à en reconnaître le mérite à l'état loyal et d'après les produits exposés; il a récompensé d'une médaille d'argent les maisons qui font une spécialité de cette sorte et qui livrent leurs savons blancs sous une marque qui leur est personnelle, servant de garantie d'origine et de qualité au consommateur.

Savon d'acide oléique.

Pendant que la savonnerie marseillaise maintient sa vieille réputation, une industrie sœur, que l'on pourrait appeler en quelque sorte la savonnerie du nord de la France, s'est parallèlement développée sur tous les marchés. Tandis que la fabrication, à Marseille, consomme uniquement ou presque uniquement les huiles végétales que cette place maritime reçoit de tant de provenances diverses, la savonnerie du Nord sert d'emploi aux huiles animales et notamment à l'acide oléique de la fabrication des bougies et aux basses graisses de toutes les sortes.

Cette industrie, déjà ancienne, mais nouvelle relativement à son aînée, est soumise à des procédés plus variés et à des soins plus compliqués. Elle fournit des savons de qualité excellente, pouvant rivaliser sans peine avec les meilleurs produits de l'industrie marseillaise, soit pour les usages industriels, soit pour l'usage domestique.

L'acide oléique, qui sert de matière première à ces savons, trouve par là un débouché pour ainsi dire sans limite, et, de même que la savonnerie de Marseille est d'une grande

utilité à la navigation par la consommation incessante qu'elle fait des huiles de sésame, d'arachide, de palme et d'olive, de même le savon d'oléine est devenu l'utilité indispensable à la fabrication des bougies. Cette fabrication a, aujourd'hui, de la peine à fournir à tous les besoins d'oléine, attendu qu'il s'en consomme beaucoup aussi pour la fabrication des savons mous, si employés de nos jours dans les ménages et dans l'industrie.

Ces savons d'oléine avaient, dans les premiers temps de leur vogue, un inconvénient qui n'existe plus; ils ne pouvaient traverser les chaleurs de l'été sans se ramollir, et, pour l'usage domestique, cet inconvénient avait ses côtés fâcheux. Il y a été remédié en introduisant, dans l'acide oléique, dans des proportions déterminées, soit des suifs d'os, soit de basses graisses, qu'on se procuré aisément.

Tous ces nouveaux savons ont, comme les savons nouveaux de Marseille, une nature pouvant se prêter aux falsifications qui sont invisibles à simple vue, et que l'analyse seulement peut dévoiler. C'est un mal sans remède, qui a pour résultat naturel d'amener la préférence des acheteurs qui aiment mieux le bon que le bon marché vers ceux des fabricants dont la bonne réputation est une garantie de qualité.

Évidemment le savon marbré de Marseille, à ce point de vue, serait le plus recommandable à cause de la garantie que devrait offrir à l'œil la netteté de sa marbrure. Mais, comme il a été dit ci-dessus, cette garantie a perdu de sa valeur par l'imitation qui en a été faite par l'introduction dans la pâte des matières colorantes qui ont été indiquées.

En résumé :

La savonnerie, à la suite d'une énorme augmentation de consommation, s'est vue entraînée à des agissements contraires à son ancienne réputation, soit par le commerce intermédiaire, âpre à augmenter ses bénéfices, soit par la concurrence, épiant toujours l'occasion d'enlever une affaire. Il se fabrique chaque jour de bon savon; mais il s'en fabrique chaque jour de mauvais, et rien ne forme mieux l'éducation de la consommation que les exagérations auxquelles descend parfois cette dernière sorte. C'est par ces mécomptes que les revirements se manifestent, et présentement il y a lieu d'en constater le développement. On revient au bon savon marbré comme au bon savon blanc mousseux de Marseille, comme au bon savon d'oléine de Paris et de province, et la plus grosse somme de commande est dirigée vers les fabricants dont la réputation est établie; cela prouve que celui qui consomme le produit touche à la fin de son éducation, et qu'il a appris à ses dépens que l'excès de bon marché amené à un état surnaturel n'est pas autre chose qu'un excès de médiocrité dans le produit.

Comme bon savon d'oléine, le jury a remarqué les carrés de savon frappés à la marque de l'Étoile, c'est-à-dire ceux de la maison de Milly. Créateur de l'industrie stéarique, M. de Milly est aussi le créateur du savon d'oléine. Pendant sa longue et fertile carrière, c'est à lui qu'était décernée, à toutes les Expositions, la récompense la plus élevée, attribuée à l'industrie de la bougie stéarique. Après sa mort, la même maison, sous le même nom, recommence, aux yeux du jury, une carrière nouvelle, et, pour son début, la médaille d'or lui a été attribuée, confondant ses deux industries connexes, l'industrie de la bougie et celle de la savonnerie.

La maison Michaud fils frères, d'Aubervilliers, qui se livre à la fabrication des savons d'oléine sur une grande échelle et à la fabrication des savons spéciaux, tels que ceux à l'huile de palme, ceux au suif d'os et de résine, ou d'huile de palme et de résine, offrait, elle aussi, dans son exposition, de beaux échantillons de ses fabrications courantes. La marque de cette maison est recherchée sur les marchés de l'Amérique du Sud, et l'importance de sa production, qui alimente, sous le nom de savon de Paris, une grande partie de la consommation du rayon de Paris, place cette maison au nombre des plus importantes savonneries de France. En 1867, elle obtint déjà la médaille d'or, qui lui a été de nouveau attribuée en 1878.

En terminant, il y a lieu de répéter que jamais la consommation du savon n'était parvenue à une importance égale à la consommation actuelle, et qu'elle augmente sans cesse. Chacun peut tirer de ce fait indéniable les conséquences qui lui plaisent le mieux. Quant

aux procédés de fabrication, rien de saillant n'est à noter, l'industrie savonnière ne comportait d'ailleurs que fort peu de combinaisons dont l'inconnu soit à chercher, si elle-même elle en comporte. Elle se meut tout entière, dans ses luttes intestines, entre les mêmes qualités, pareillement faites, mais diversement pures, et, pour une semblable industrie, le meilleur appréciateur du produit est celui qui le consomme.

A. FOURCADE.

COULEURS MINÉRALES

OUTREMER

L'histoire de la fabrication artificielle de l'outremer n'est pas à faire; chacun sait qu'en 1814 Tassaert constata la formation dans les fours à soude de Saint-Gobain, et M. Kuhlmann dans les fours à sulfate de soude, d'une matière bleue dont les analyses de Vauquelin montrèrent l'identité avec le lapis-lazuli; à la suite de ces faits, la Société d'encouragement fonda un prix de 6,000 francs pour la découverte d'un procédé industriel de fabrication de cette couleur; en 1826, M. J.-B. Guimet (de Lyon), résolut la question.

Il y a lieu d'insister sur ce fait, parce qu'un assez grand nombre d'auteurs affirment que la découverte de l'outremer artificiel a été réalisée par M. C. Gmelin (de Tubingue), en même temps que par M. Guimet. Cette assertion répétée par divers auteurs, copiant une première affirmation comme il n'arrive que trop souvent, enlève à la France une gloire dont elle doit être jalouse et qu'il nous importe de revendiquer pour l'honneur de notre pays; les faits ont été scrupuleusement examinés et discutés dans les *Notes historiques* récemment publiées par l'honorable M. Loir, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Lyon, et nous ne croyons pouvoir mieux faire qu'en citant les conclusions de ce savant, conclusions que nous considérons comme l'expression de la vérité et auxquelles nous nous associons hautement après avoir étudié les documents qu'il a livrés à la publicité :

1° En 1824, la Société d'encouragement reconnaît la possibilité de faire l'outremer de toutes pièces, et elle propose un prix de 6,000 francs pour la découverte de l'outremer artificiel;

2° En 1826, J.-B. Guimet obtient au mois de juillet l'outremer artificiel;

3° La même année au mois d'octobre, Guimet produit industriellement l'outremer qu'il livrait aux artistes dès cette époque;

4° En 1827, Gmelin reconnaît la possibilité de faire l'outremer de toutes pièces, ce qui avait déjà été reconnu *trois ans avant* par la Société d'encouragement;

5° En 1828, Gmelin obtient de l'outremer artificiel, ce qui avait été obtenu *deux ans avant* par J.-B. Guimet;

6° Cet outremer de Gmelin était un produit de laboratoire mélangé de matières grises et obtenu au moyen de nombreuses opérations coûteuses et délicates;

7° Au mois de décembre 1828, la Société d'encouragement décerne ce prix à J.-B. Guimet.

8° En 1831, J.-B. Guimet établit son usine à Fleurieu-sur-Saône.

Depuis cette époque, la fabrication de cette admirable couleur a été constamment en augmentant d'importance; elle a pris surtout un développement considérable en Allemagne. Mais nous nous empressons d'ajouter que, dans ces dernières années, les fabricants français ont, à leur tour, fait les efforte les plus sérieux pour lutter contre l'étranger, et que ces efforts ont amené des résultats importants : l'Exposition a prouvé l'existence d'établissements nouveaux et l'extension remarquable donnée aux manufactures plus anciennes; elle a permis de constater également les progrès que nos nationaux ont réalisés, et, bien que la comparaison avec les produits allemands ne fût pas directement possible, il est permis d'affirmer que certaines de leurs nuances sont au moins égales sinon supérieures à celles des meilleures marques étrangères. Nous avons eu enfin la

satisfaction de voir divers produits industriels et scientiques nouveaux et de reconnaître que l'esprit inventif de nos fabricants est loin de perdre de son activité.

L'industrie produit aujourd'hui des outremers dont l'éclat ne le cède en rien à celui du lapis-lazuli; les expériences de M. Théodore Morel, chimiste de M. Guimet, prouvent, de plus, qu'il n'y a aucune différence entre l'outremer naturel et l'outremer artificiel dans leur résistance à l'alun et aux acides.

D'après ce savant, cette assertion que le lapis résiste à ces agents doit disparaître à l'avenir des traités de chimie; en présence de ces corps, l'outremer naturel dégage immédiatement de l'hydrogène sulfuré et se décolore rapidement.

Non-seulement l'outremer retiré du lapis ne résiste pas à l'action de l'alun et à celle des acides, mais l'outremer artificiel, la plupart du temps, conserve mieux que l'outremer naturel sa nuance au contact de ces réactifs.

Il n'y a actuellement aucun moyen de distinguer les deux outremers; l'erreur dans laquelle on est resté jusqu'ici provient de ce que l'outremer naturel est préservé, en partie peut-être, par une gangue siliceuse, en partie surtout par le dépôt de silice formé au début de l'attaque; mais, si avec une baguette de verre on écrase la matière en accélérant ainsi la désagrégation, la décoloration se produit immédiatement.

Fabrication du bleu d'outremer. — Il ne semble pas qu'un fait important ait été introduit dans cette fabrication depuis 1873; aucun du moins n'a été signalé au jury. Les renseignements sur les procédés employés sont assez rares, ce qui se comprend du reste pour une industrie où le *tour de main* joue un aussi grand rôle.

L'ensemble du procédé consiste toujours à chauffer à 700 degrés environ un mélange de kaolin, de carbonate de soude, de charbon, de soufre, et quelquefois de silice. Dans certaines recettes, le carbonate de soude est additionné de sulfate de soude. La pureté des matériaux employés est particulièrement recherchée; il convient de prendre du soufre en canon, et non de la fleur, du sulfate et du carbonate exempts de fer, du kaolin de Cornouailles ou d'Allemagne; le charbon est remplacé dans beaucoup d'usines par du brai, du goudron ou de la colophane; quant à la silice, c'est généralement un sable quartzeux broyé à l'état humide ou de la terre d'infusoires.

Ces diverses substances convenablement choisies sont broyées dans des meules et mélangées après une pulvérisation aussi parfaite que possible; quelques fabricants calcinent le kaolin avant le broyage.

Le dosage des matières est extrêmement variable; il dépend de la nature du produit que l'on cherche à obtenir, de la manière dont la cuisson est conduite, et enfin du mode de chauffage employé.

1° *Mode de chauffage.* — Certains fabricants opèrent dans des creusets d'une contenance de 5 à 15 kilogrammes, disposés dans des fours où plusieurs centaines de ces creusets tiennent place; d'autres, au contraire, chauffent le mélange dans des moufles dont les dimensions, variables selon les localités, permettent de traiter de 300 à 2,000 kilogrammes à la fois.

Dans l'opinion de M. E. Guimet qui a bien voulu nous fournir divers renseignements précieux pour la rédaction de ce rapport, la fabrication en creusets est et doit être généralement préférée; la cuisson réussit plus facilement et le procédé est plus rationnel, les fours à moufles ayant été jusqu'à ce jour construits d'une manière assez barbare. Cette préférence s'explique encore mieux, maintenant que l'outremer est à un prix tel, que toute cuite qui n'est pas supérieurement réussie ne rapporte pour ainsi dire aucun bénéfice. Cependant pour la fabrication du bleu-papeterie, certaines usines qui possèdent un personnel de chauffeurs bien dressés ont préféré l'emploi des fours à moufles et l'ont fait avec succès. L'économie qui en résulte ne peut être que très-minime. En effet, si d'un côté on économise les creusets, et quelques frais de main-d'œuvre, d'un autre côté 100 kilogrammes de bleu exigeraient pendant leur cuisson 146 kilogrammes de charbon dans un four à moufles, et seulement 50 kilogrammes dans un four à creusets. Cela s'explique facilement, puisque la masse à chauffer n'étant pas divisée dans le four à moufles comme

dans le four à creusets, il faut plus de temps pour que la chaleur pénètre jusqu'au centre; la consommation du charbon augmente par conséquent.

En fait, la fabrication en moufle est peu usitée en France; M. Dornemann semble être le seul qui l'ait adoptée.

Au point de vue de la qualité, le bleu cuit au moufle paraît préférable au début des opérations; les blocs sortant du four ont un éclat incomparable, mais la mouture leur enlève ces qualités beaucoup plus qu'aux bleus cuits en creusets.

Indépendamment de la nature des appareils employés pour la cuisson de l'outremer, la manière dont cette cuisson est dirigée fait varier considérablement le produit; il est constant qu'avec les mêmes kaolins et les mêmes proportions de matières premières, on obtient des bleus très-différents comme nuance et comme résistance à l'alun, selon le mode de chauffage. Ce dernier point peut varier dans des limites considérables; car la manière générale de conduire l'opération est elle-même sujette à toutes sortes de modifications. Beaucoup de fabricants en effet scindent leur cuisson en deux parties : dans une première opération, on obtient et on isole le vert d'outremer qui se forme toujours dans la première phase de la réaction; et dans une seconde opération, on transforme le vert en bleu par une calcination au moufle. Bien que ce mode opératoire soit approuvé sans réserve par des spécialistes distingués qui le trouvent plus économique et plus régulier, la plupart des fabricants d'outremer cherchent à adopter le procédé par calcination unique qui fut employé dès l'origine par Guimet; il paraît réussir tout spécialement dans la production des bleus rosés, tandis que pour les bleus bleus et les bleus verts plusieurs opérations semblent nécessaires.

2° *Nature des produits à obtenir.* — Les nuances du bleu d'outremer varient dans une assez large limite; on distingue nettement deux sortes de produits : les bleus rosés et les bleus bleus.

Les premiers, de fabrication récente relativement à celle des bleus bleus, sont employés dans l'azurage du papier et du linge, dont la teinte jaune est mieux masquée par eux.

Ces bleus rosés passent en général pour plus résistants que les bleus bleus, et il est vra de dire que, dans la plupart des cas, cette appréciation est exacte; mais il serait scientifiquement erroné de considérer la nuance d'un bleu comme un criterium absolu de sa résistance. Nous venons de dire en effet que le mode de cuisson agit considérablement sur la nature du produit; d'autres causes encore, la finesse du grain de l'outremer par exemple, modifient profondément son aspect. Tel bleu, en effet, non broyé sera rose qui deviendra violacé par la pulvérisation et bleu après un broyage très-complet; la nuance des différents bleus et leur résistance à l'alun ne sont donc comparables que s'ils ont la même finesse.

Les bleus rosés ont été dans ces dernières années désignés sous le nom de *bleus riches en silice;* cette dénomination est inexacte en tant qu'elle s'applique en bleu. (Les analyses de M. Reinhold Hoffmann, publiées dans le rapport de ce savant sur l'Exposition de 1873 ne laissent aucun doute à cet égard.) Elle devient vraie si elle est appliquée à la nature du kaolin employé.

Les kaolins propres à la fabrication de l'outremer sont d'une composition très-variable; ils renferment de 71.25 à 58.18 de silice pour 27.61 à 44.85 d'alumine et de fer.

Veut-on obtenir un outremer rosé? Il faut prendre un kaolin riche en silice, ou à son défaut, ajouter à un kaolin alumineux de la pegmatite (M. Guimet) qui renferme de 74 à 78 pour 100 de silice : on peut aussi se servir dans le même but de sable broyé, de silex pulvérisé, ou enfin de *terre à infusoires.*

Veut-on au contraire produire un outremer bleu pur? Il faudra se servir de kaolin alumineux; de plus, on ajoutera au carbonate de soude une dose plus ou moins forte de sulfate de soude.

Voici la composition de quelques mélanges employés tant en France qu'à l'étranger pour la production de l'outremer :

Kaolin	37 — 37.5	37	31
Carbonate de soude	22 — 21	37	28
Sulfate de soude	15 — 14	»	»
Soufre	18 — 18.5	22	35
Charbon	8 — 9	4	3
Colophane	»	4	3

La durée de la cuisson est extrêmement variable ; c'est le point le plus délicat de l'opération : si l'on ne chauffe pas assez, la combinaison ne se forme pas; si l'on chauffe trop ou si l'air n'est pas en contact avec le mélange au moment favorable, l'outremer est détruit. Dans certaines usines on monte très-progressivement au rouge sombre et on maintient cette température pendant deux jours; ailleurs on chauffe très-rapidement jusqu'à la température de fusion d'un mélange d'or et d'argent par parties égales, et on maintient ce degré pendant cinq à six heures seulement (Fürsneau). Dans la fabrication en moufle, on chauffe au rouge cerise pendant quatre-vingts heures et on laisse refroidir pendant une semaine.

Nous ne pouvons insister ici sur tous ces détails techniques dont il suffit d'indiquer l'importance en même temps que la variabilité.

Dans tous les cas, le refroidissement doit se faire à l'abri de l'air; quand il est complet, on défourne, et, dans le cas où l'on a opéré en creusets et où l'on a obtenu de l'outremer vert, on le concasse et on le lave à l'eau chaude jusqu'à élimination des parties solubles; on dessèche le produit lavé, sur des plaques de fonte chauffées avec la chaleur perdue des fours, et on procède ensuite à la transformation du vert en bleu.

Autrefois cette opération consistait à chauffer le vert dans un moufle avec 8 à 10 pour 100 de son poids en soufre; il est reconnu aujourd'hui que la présence du soufre n'est point indispensable et que le but à atteindre, à savoir l'oxydation du produit, peut être obtenu par la seule calcination à l'air.

Après la transformation, le bleu est lavé à l'eau pure exempte de chaux et il importe de prolonger ce lavage jusqu'à ce que tous les produits étrangers, sulfates, sulfites, hyposulfites, soude, soient complètement enlevés. Enfin on procède au broyage dans des meules horizontales en silex, où la couleur est, en présence de l'eau, réduite à l'état impalpable. Ce point est important : du plus ou moins de soins avec lesquels le broyage est effectué dépend fréquemment la valeur des produits; pour les bleus destinés à l'impression notamment, il est indispensable que la finesse du grain soit excessive.

Le broyage terminé, on laisse le produit se déposer, et on recueille, à part, les dépôts successifs : les premiers, plus intenses, servent à la peinture et à l'azurage; les autres, d'une finesse de plus en plus grande, sont livrés à l'impression.

Des progrès notables ont été réalisés dans la fabrication du bleu d'outremer, tant au point de vue de la qualité qu'au point de vue du prix de revient. Nous avons indiqué déjà que la résistance du bleu à l'action de certains agents avait été considérablement augmentée : ce progrès a une grande importance. Le bleu sert, en effet, à l'azurage du papier, et, comme le sulfate d'alumine entre dans la préparation des papiers collés, l'emploi du bleu serait difficile si l'on n'avait réussi à augmenter sa résistance à l'action de ce produit; les précautions spéciales à employer dans le mélange du bleu à la pâte à papier sont indiquées par tous les fabricants d'outremer.

Un autre point à signaler également est la disparition des sous-produits, c'est-à-dire des bleus de qualité inférieure, ce qui est un indice certain du soin avec lequel l'ensemble des opérations est dirigé.

Au point de vue du prix, nous verrons plus loin qu'il diminue de plus en plus, grâce aux améliorations introduites dans la construction des fours et des moulins, ainsi qu'aux procédés employés pour utiliser les produits accessoires de la fabrication : l'acide sulfureux, le soufre, les sulfates de soude des eaux de lavage sont aujourd'hui recueillis et diminuent d'autant le prix de revient.

Nous trouvons, chez la plupart des exposants, l'indice des précautions de tous genres qu'ils prennent pour améliorer l'état hygiénique de leurs établissements et des efforts

qu'ils font pour développer chez leurs ouvriers le sentiment du bien-être moral et matériel.

Le remplacement du travail manuel par le travail mécanique s'est généralisé; partout on absorbe les gaz délétères ou l'on soustrait les ouvriers à leur action nuisible par une ventilation convenable. Enfin nous constatons l'existence presque générale d'écoles, de sociétés de secours mutuels, de caisses de prévoyance et d'assurance, et c'est avec une vive satisfaction que nous signalons ces progrès qui font honneur autant aux manufacturiers qui les réalisent qu'aux ouvriers qui savent utiliser ces bonnes volontés.

Fabrication du violet d'outremer. — J.-B. Guimet avait observé, dans ses expériences, la transformation successive du vert en bleu et du bleu en rouge : à un certain moment le bleu et le rouge existent en présence l'un de l'autre et forment du violet. Ce corps, isolé dès 1840 par Guimet, a été préparé industriellement pour la première fois en 1873 par la fabrique de Nuremberg qui la présenta à l'Exposition de Vienne. Nous en avons trouvé de nombreux échantillons, notamment dans les vitrines de M. E. Guimet, de MM. Deschamps frères, et de MM. Botelberge et Cie (Belgique).

Quoique ce produit soit, comme intensité et comme éclat, inférieur aux bleus d'outremer, il est loin d'être sans intérêt; les échantillons de tissus et de papiers imprimés, de coton et de papier azuré avec le violet permettent de penser qu'il entrera largement dans la consommation, surtout si l'on arrive à éviter l'inconvénient qu'il présente, paraît-il, de se décomposer rapidement dans les mélanges destinés à l'impression (albumine). Ce fait est assez étonnant, étant données la résistance très-grande que le violet présente à l'action de l'alun et son inaltérabilité aux agents physiques.

Peu de détails ont été donnés jusqu'ici sur la fabrication du violet. M. Zeltner (de Nuremberg) a breveté les procédés suivants :

1° Action d'un halogène sec, en particulier le chlore, sur l'outremer vert ou bleu à 300 degrés.

2° Action du chlore en présence de la vapeur d'eau sur l'outremer vert ou bleu à 160 et 180 degrés (outremer hydroxylé);

3° Action du nitrate ou du chlorure d'ammonium sur l'outremer vert ou bleu.

La transformation du bleu en violet occasionne une dépense minime; elle ne dépasse pas 50 centimes par kilogramme.

Rouge d'outremer. — Nous sommes encore moins renseigné sur la fabrication de ce produit que sur celle du violet.

Les fabricants qui l'ont exposé paraissent commencer seulement l'exploitation de cette couleur dont l'intensité laisse d'ailleurs beaucoup à désirer. Comme pureté et comme fraîcheur, il est certainement intéressant. Il présente l'inconvénient, grave pour l'impression des tissus, de se détruire au contact de la vapeur d'eau.

Composition et constitution. — Malgré les travaux considérables auxquels les savants et les praticiens les plus distingués se sont livrés dans ces dernières années sur la composition de l'outremer, il est impossible encore de dégager de leurs analyses et de leurs observations une formule de constitution bien nette. Cela tient à des causes diverses : d'abord l'outremer étant une substance insoluble, dans tous les agents essayés jusqu'ici, sans décomposition, il n'est pas certain que les analyses portent constamment sur un corps pur, absolument dépouillé des matières qui ont servi à sa préparation; en second lieu, il est démontré aujourd'hui que l'outremer n'est pas une substance unique : il existe toute une série d'outremers de compositions variables quoique assez voisines les unes des autres. Lors même que ces outremers présentent une structure cristalline et qu'ils peuvent par conséquent être considérés comme des espèces chimiques pures ou comme des mélanges d'espèces chimiques pures, les analyses qui en ont été faites ne concordent pas et *ne peuvent* concorder d'une façon suffisante pour en tirer des conclusions théoriques.

Les faits remarquables qui ont été signalés tout récemment, la synthèse de l'outremer de M. Plicque, la production des outremers de substitution de M. Heumann et de MM. de

Forcrand et Ballin, enfin la découverte des outremers au sélénium et au tellure due à M. Th. Morel, chimiste de M. Em. Guimet, ne tarderont sans doute pas à jeter la lumière sur l'un des problèmes les plus étudiés, les plus controversés, les plus complexes de la chimie minérale.

Le cadre de ce rapport ne comporte pas l'examen et la discussion des innombrables analyses d'outremer publiées sur ce sujet dans tous les pays et surtout en Allemagne, où elles ont suscité de patientes et ingénieuses recherches; il nous paraît d'ailleurs que, du moment où il est admis que l'outremer n'est pas une substance unique, ces analyses peuvent avoir un intérêt capital pour le directeur d'usine qui cherche à se rendre compte de la marche de ses opérations et de sa fabrication, mais elles ne peuvent amener aucun résultat pour le savent qui se préoccupe de la question théorique de la constitution des corps. Cette solution ne pourra être obtenue que par l'étude des réactions chimiques et des phénomènes de substitution.

Rappelons d'une façon générale que l'outremer est composé de silicium, d'aluminium, de sodium, de soufre et d'oxygène (1); le rapport de ces éléments est extrêmement variable, puisqu'il dépend non-seulement de la composition du kaolin qui a servi à la préparation de la matière colorante, mais aussi de la nuance spéciale qui est l'objet de l'analyse. La majeure partie des analyses donnent les résultats suivants pour les outremers bleus :

Silice	36 — 38	pour 100.
Alumine	23 — 28	—
Soude	17 — 21	—
Soufre	4 — 13	—

M. Guignet a montré en 1871 qu'un grand nombre d'outremers du commerce renferment du soufre libre qu'un traitement au sulfure de carbone peut enlever sans modification de la couleur du produit : les analyses publiées avant cette observation perdent donc de leur valeur.

Quels sont le rôle et l'importance de chacun de ces éléments?

La silice et la soude sont celles dont la proportion reste la plus constante; au contraire, le soufre et l'alumine peuvent considérablement varier, et de l'examen des analyses résulte ce fait que leurs variations sont en sens inverse l'une de l'autre : le soufre augmente quand l'alumine diminue; on constate en même temps, au point de vue de la nuance, qu'à l'augmentation du soufre et à la diminution de l'alumine correspond l'augmentation de l'intensité du bleu. Ainsi avec 8 pour 100 de soufre et 23 pour 100 d'alumine, on a un bleu clair; avec 13 pour 100 de soufre et 23 pour 100 d'alumine on obtient un bleu foncé.

Il existe cependant une limite au delà de laquelle le soufre n'exerce plus d'action sur la couleur. Dans ces conditions, il se transforme soit en sulfate, qu'on retrouve dans la masse, soit en acide sulfureux qui disparaît par volatilisation.

Quant à l'oxygène, comme il ne peut être dosé que par différence et comme les procédés d'analyse employés ne permettent pas de déterminer la place qu'il occupe dans la molécule outremer, il est impossible jusqu'ici de se rendre un compte exact du rôle qu'il joue : c'est cependant à lui qu'il convient d'attribuer la production de la couleur, d'après l'opinion de M. Ém. Guimet. Selon lui, il est démontré aujourd'hui qu'en l'absence de l'oxygène la couleur ne se développe pas.

L'étude des relations qui existent entre les outremers vert, bleu, violet et rose a produit des résultats intéressants.

Lorsqu'on suit, rappelle M. Ém. Guimet dans une récente publication, les phases de la cuisson de l'outremer tel que l'a préparé J.-B. Guimet et tel qu'on le prépare généralement de nos jours, on observe diverses colorations qui se succèdent l'une à l'autre dans l'ordre suivant : Brun, vert, bleu, violet, rose, blanc.

(1) La présence de l'azote qui avait été annoncée par M. Unger a été depuis formellement contestée notamment par M. Mongan.

Ces couleurs sont le résultat *de l'oxydation successive* du mélange destiné à préparer l'outremer.

Si, inversement, on chauffe le produit ultime de l'oxydation, le blanc, avec un corps réducteur, par exemple du charbon, on reproduit, selon la quantité du réducteur ajouté, du rose, du violet, du bleu, du vert, ou du brun.

L'examen des produits obtenus vient à l'appui de cette manière de voir :

L'outremer brun et vert au contact des acides étendus dégage de l'hydrogène sulfuré;

L'outremer bleu dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux;

L'outremer rose et blanc ne dégage que de l'acide sulfureux;

Les eaux de lavage de ces outremers sont alcalines pour l'outremer brun et vert, et renferment des polysulfures de sodium;

Elles sont neutres pour l'outremer bleu, et ne contiennent que du sulfate de soude avec des traces d'hyposulfite;

Enfin, dans le cas de l'outremer rose et blanc, elles sont acides et ne renferment plus que des sulfates.

M. J. Philipp a étudié spécialement les relations existant entre le vert et le bleu : la transformation du vert en bleu a lieu non seulement sous l'influence de l'air ou du soufre, mais encore par l'action du chlore, de l'iode, du chlorate de potasse, du sel ammoniac, et de différents sels métalliques; elle a même lieu par le simple chauffage de l'outremer vert avec de l'eau à 160 degrés. L'auteur a constaté que dans cette expérience la perte de poids de l'outremer n'est que de 0.36 pour 100; que l'eau ne dissout que des quantités de sel insignifiantes; que la composition centésimale et la distribution du soufre dans les deux outremers sont les mêmes. Il n'existe donc, dit-il, qu'une manière d'expliquer toutes ces réactions, c'est d'admettre qu'il existe dans l'outremer vert une petite quantité de sulfure de sodium, et que lorsque ce corps disparaît le vert est transformé en bleu.

D'autre part, nous trouvons dans l'étude très-consciencieuse faite par MM. Eugène Dollfus et Goppelsrœder sur les outremers vert, bleu et violet, les chiffres suivants qui sont en contradiction avec cette opinion.

100 pour 100 des outremers libres de fer, magnésium, calcium, sulfate de chaux, eau et kaolin contiennent :

	VERT.		BLEU (D M).		VIOLET (V R 24).	
Acide silicique	38.494	pour 100.	41.058	pour 100.	43.801	pour 100.
Oxyde d'aluminium	33.152	—	26.078	—	23.850	—
Oxyde de sodium	14.135	—	13.597	—	14.975	—
Oxyde de potassium	0.506	—	»		»	
Acide sulfurique	0.731	—	1.250	—	2.193	—
Acide sulfureux	0.427	—	0.883	—	1.669	—
Acide hyposulfureux	»	—	0.703	—	3.805	—
Monosulfure de sodium	9.063	—	7.452	—	2.841	—
Soufre libre	3.491	—	8.977	—	9.964	—
TOTAUX	99.999	—	99.998	—	100.098	—

La *constitution* de l'outremer, c'est-à-dire la position réciproque des éléments constitutifs de cette substance, est encore inconnue; malgré les nombreux travaux auxquels cette recherche a donné lieu et les méthodes d'analyse imaginées par M. R. Hoffmann pour distinguer la provenance du soufre, qui, comme on le sait, existe à plusieurs états différents dans les outremers, aucune hypothèse n'est sortie triomphante de la critique scientifique.

La plupart des auteurs semblent admettre que le silicium et l'aluminium existent dans l'outremer à l'état de silicate d'alumine et dans les mêmes rapports que ceux du kaolin qui lui a donné naissance; peut-être la soude s'y trouve-t-elle combinée, et le groupement existe-t-il sous la forme d'un silicate double d'alumine et de soude? Quant au soufre, certains auteurs le considèrent comme combiné au sodium, à l'état de mono... et de polysulfure, lequel serait intimement uni au silicate; d'autres, se basant sur la présence

dans l'outremer des oxacides du soufre qui a été établie d'une façon certaine par M. Ritter, par M. Schutzenberger et par M. R. Hoffmann, considèrent que c'est sous cette forme que le soufre fait partie de la molécule outremer. Les analyses publiées dans ces dernières années montrent toutefois que les quantités d'acide sulfureux, d'acide hyposulfureux, d'acide sulfurique, etc., sont si faibles qu'on peut se demander si leur présence est nécessaire à la constitution de l'outremer. Plusieurs savants supposent que l'outremer est un silicate d'alumine et de soude dans lequel l'oxygène est en partie remplacé par du soufre. Mentionnons aussi l'opinion d'après laquelle la couleur de l'outremer serait produite par la dissémination, dans la masse blanche du silicate, de sulfure d'aluminium ou d'oxysulfure d'aluminium à l'état de division moléculaire.

Enfin M. Guimet, rappelant que l'on obtient, par simple dissolution du soufre dans l'acide sulfurique de Nordhausen, des couleurs bleues, vertes et brunes, émet l'hypothèse que ces couleurs, fugitives dans ces conditions, sont fixées par le mélange de silice, d'alumine et de soude qui agirait seulement à la façon d'un mordant ou d'un véhicule.

Comme nous le disions plus haut, ces questions, dont l'étude est poursuivie depuis quelque temps avec beaucoup d'ardeur, seront sans doute prochainement élucidées, grâce aux faits suivants sur lesquels il convient de donner quelques détails.

M. Plicque a réalisé la synthèse de l'outremer par une méthode de laboratoire qui lui permet d'employer des matières chimiquement pures; il prépare le silicoaluminate de soude de M. Sainte-Claire Deville, en ajoutant l'aluminate de soude à une dissolution de silicate de soude; le précipité a été soumis à une température de 700 à 800 degrés pendant plusieurs jours à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré ou de sulfure de carbone, puis, pendant dix heures à l'action de l'acide sulfureux; sous ces influences successives, il s'est transformé en bleu d'outremer. Les analyses du produit primitif et du bleu obtenu prouvent que la silice, l'alumine et la soude existent dans le même rapport dans les deux corps, et l'auteur conclut de ces expériences que l'outremer bleu proprement dit est formé par un composé oxygéné du soufre. Il est probable, dit-il, que ce composé est fixé sur le sodium et sur l'aluminium.

M. Th. Morel, chimiste de l'usine de Fleurieu, a constaté que le soufre peut être remplacé dans l'outremer par le tellure et le sélénium, et il a obtenu ainsi les couleurs suivantes dont quelques-unes sont assez vives.

Outremer au soufre.	Outremer au sélénium.	Outremer au tellure.
Brun.	Brun.	»
Vert.	»	Jaune.
Bleu.	Rouge pourpre.	Vert.
Violet.	»	»
Rose.	Rose.	Gris.
Blanc.	Blanc.	Blanc.

Ces expériences très-remarquables prouvent que l'outremer n'est pas un corps unique et qu'il existe toute une série d'outremers. Mais ce n'est pas seulement le soufre qui peut ainsi être remplacé par ses congénères, il en est de même du sodium. M. E. Guimet a montré que les bases alcalines et terreuses, comme la chaux, la baryte, la magnésie, la lithine, etc., substituées, équivalent à équivalent, à la soude, donnent toutes des corps présentant les mêmes réactions que les outremers : décomposition par les acides, dépôt de soufre et dégagement d'acide sulfhydrique ou sulfureux.

Puis récemment enfin, M. Heumann et MM. de Forcrand et Ballin sont arrivés aux mêmes résultats par une autre voie et en leur donnant un plus grand caractère de netteté.

On se rappelle que M. Unger en 1874 avait obtenu un outremer vert par l'ébullition de l'outremer bleu de commerce avec un excès d'une dissolution d'azotate d'argent, et que M. Heumann compléta la réaction en chauffant les mêmes corps à 120 degrés en vase clos : on obtient dans ce cas un outremer jaune dans lequel tout le sodium est remplacé par

l'argent. M. Heumann, d'un côté, et MM. de Forcrand et Ballin, de l'autre, ont fait réagir un certain nombre de chlorures métalliques sur cet outremer argentique, et ils ont constaté qu'en chauffant le mélange à une température élevée on peut éliminer tout l'argent à l'état de chlorure et former d'autres outremers : ils ont régénéré ainsi l'outremer ordinaire en se servant de chlorure de sodium; avec les chlorures de potassium, de rubidium et de lithium, ils ont produit un outremer bleu; avec le chlorure de baryum, un outremer brun jaunâtre; avec le chlorure de zinc, un outremer violet; avec le chlorure de magnésium, un outremer gris.

Il est vraisemblable que les auteurs de ces expériences poursuivront leurs recherches et les étendront aux combinaisons organiques pour tenter de faire des outremers alcooliques : il est permis de supposer dès lors que la structure intime des outremers sera rapidement dévoilée (1).

L'outremer valait, en 1826, 600 francs le kilogramme; en 1872, son prix est de 2 fr. 20 c. le kilogramme; il n'a cessé de baisser depuis.

Cette baisse s'est effectuée insensiblement, et le fabricant qui augmentait ses débouchés en a profité tout autant que le client. Le prix le plus réduit pour un outremer de premiere qualité, prix fait pour l'exportation sur un marché vivement disputé (l'Angleterre), était en 1872 de 200 à 210 francs les 100 kilogrammes pour de grandes quantités, et les fabricants y trouvaient un bénéfice suffisant quoique très-modéré. Les conditions actuelles paraissent beaucoup moins avantageuses.

En 1855, il existait en France 7 fabriques; en Allemagne, 40; en Angleterre, 4.

En 1872, il existait en France 6 fabriques; en Allemagne, 23; en Autriche, 2; en Belgique, 1; en Angleterre, 0.

En 1878, il existe en France 8 fabriques; en Allemagne, 25; en Autriche, 6; en Belgique, 2; en Russie, plusieurs; en Hollande, 3; en Angleterre, 0.

Les deux fabriques françaises qui ont été créées depuis 1872 sont celle de M. Muhlberg à Lille et celle de la Société de Commines et d'Asnières, de fondation toute récente (1876); elle s'était montée pour une production de 250,000 kilogrammes, mais elle annonce pouvoir produire prochainement 600,000 à 800,000 kilogrammes.

La fabrique la plus considérable est celle de Nuremberg. Comme importance vient immédiatement après celle de M. Guimet (1 million de kilogrammes); puis, pour ne parler que de celles qui ont pris part à l'Exposition de 1878, les fabriques de MM. Deschamps (Vieux-Jean-d'Heurs en France), avec une production de 900,000 kilogrammes; Botelberg, à Melle-lès-Gand (Belgique), avec 600,000; Richter, à Lille, avec 400,000; Armet de l'Isle (Nogent-sur-Marne), avec 250,000; Robelin, à Dijon, avec 200,000; Dornemann, à Lille, avec 120,000; et MM. Agofonovo, Guenter, Werner et Kallé (Russie), Doormans (Hollande).

On peut estimer que la production totale a triplé depuis vingt ans; elle est d'environ 18 millions de kilogrammes.

Les tableaux suivants rendent compte des mouvements auxquels le commerce de l'outremer a donné lieu en France depuis 1867 :

---

(1) Cet article était rédigé lorsque parut le remarquable travail de M. Ballin sur les outremers organiques. Ce chimiste a préparé les outremers éthyliques, amyliques, allyliques, benzyliques, etc.; il a constaté de plus que par une réaction inverse le chlorure de sodium, en réagissant sur l'outremer éthylique, transforme ce dernier en outremer bleu qui paraît identique avec celui du commerce.

Tableau de l'importation et de l'exportation françaises de l'outremer, de 1876 à 1878.

Années.	Importation.	Exportation.
1867	149.559kgr	137.953kgr
1868	149.649	131.375
1869	187.192	160.794
1870	95.104	170.591
1871	117.392	195.036
1872	177.109	408.781
1873	161.422	476.387
1874	161.078	446.017
1875	327.233	540.537
1876	266.564	637.848
1877	303.296	624.712
1878	»	621.207

A côté des couleurs dont nous venons de parler et dont l'exploitation représente une industrie spéciale, nous signalons les expositions des *fabricants de couleurs* proprement dites qui, notamment dans la section française et dans la section anglaise, attiraient les regards par la beauté des produits ainsi que par le luxe et le bon goût de leur installation. Cette industrie a pris un développement considérable à Paris; plusieurs maisons y font pour 1 ou 2 millions d'affaires. La perfection de leurs méthodes de préparation permet d'exporter la moitié environ de leurs produits; c'est un résultat d'autant plus intéressant à constater que les matières premières viennent presque toutes, les $^2/_3$ en tout cas, de l'étranger.

Les couleurs s'appliquent à un grand nombre d'usages; il nous suffira de citer les principaux, à savoir : les papiers peints, la peinture des bâtiments et des voitures, la peinture fine, les fleurs artificielles, la lithographie, l'impression des tissus, etc.

Il serait assurément intéressant de pouvoir indiquer en détail les modes de préparation adoptés pour chacune de ces couleurs; mais, bien que ces fabrications soient connues d'une façon générale, chaque industriel ayant par son expérience trouvé quelque tour de main avantageux a tout intérêt à garder son secret, et nous ne pouvons en conséquence que faire ressortir ce qui a le plus frappé le jury et indiquer ce qu'on a bien voulu lui confier.

AUTRES COULEURS MINÉRALES

Vermillon.

La consommation de cette belle couleur est encore considérable; on l'emploie pour la peinture, la coloration de la cire à cacheter, les impressions lithographiques, etc. Les deux procédés connus pour sa préparation (voie sèche et voie humide) sont employés concurremment selon les usages auxquels le vermillon est destiné.

Les producteurs les plus importants de cette couleur sont MM. Lewis Berger et Sons de (Londres) qui en fabriquent 120,000 kilogrammes par an; M. Lange-Desmoulins, à qui revient le mérite d'avoir introduit cette industrie en France en 1824, n'en produit guère que la moitié. MM. Atkinson et Cie (de Londres) annoncent avoir obtenu un vermillon contenant 25 pour 100 de mercure de moins que les marques claires ordinaires, tout en étant d'une couleur plus riche : aucun autre détail ne nous a été communiqué sur cette fabrication.

Bleus.

Bleu de Prusse. — On continue généralement à préparer le bleu de Prusse par l'action du ferrocyanure de potassium sur le sulfate ferreux et l'oxydation du précipité : on sait que dans ces conditions il se forme non-seulement du ferrocyanure ferrique, mais encore du ferricyanure-ferricopotassique qui possède aussi une couleur bleue; de là la variété considérable de ces produits auxquels chaque fabricant donne un nom de fantaisie selon la nuance spéciale qu'il s'est attaché à obtenir.

MM. Levainville et Rambaud (ancienne maison Gauthier Bouchard) ont exposé du bleu de Prusse obtenu à l'aide du procédé découvert par cette maison en 1867 et qui a, depuis lors, pris une grande extension; il consiste, comme on le sait, à utiliser les vieilles matières d'épuration du gaz qu'on traite par la chaux et l'air. Après quelques mois d'oxydation, la transformation a eu lieu; le prussiate de chaux obtenu est traité par le carbonate de potasse, et le prussiate de potasse est amené à cristallisation : les eaux mères servent à la préparation du bleu de Prusse.

Bleu de Brême. — C'est un carbonate de cuivre d'une très-belle nuance (M. Jacques Sauce et M. Lorilleux).

Bleus de cobalt. — Ces bleus méritent une mention spéciale. Avant 1868, la Manufacture royale de Saxe avait, pour ainsi dire, le monopole de ce produit; depuis cette époque, M. Marquet (de Paris) a entrepris cette fabrication, qu'il a amenée, avec le concours d'un chimiste distingué, M. Jourdin, à un grand degré de perfection. Quoique la consommation en soit forcément limitée, à cause du prix élevé du métal, le bleu de cobalt a pris son rang dans la liste des couleurs véritablement utiles : la peinture fine et les fleurs artificielles l'emploient d'une façon courante, mais son principal débouché est celui de l'impression des billets de banque. Les Banques de France et de Belgique s'en servent exclusivement : elles en emploient, paraît-il, pour environ 80,000 francs par an.

On prépare le bleu de cobalt par la calcination, dans des conditions déterminées, d'un mélange d'alun et d'oxyde de cobalt. Certaines nuances réclamées par la peinture fine sont obtenues en faisant sécher en couches minces une pâte d'alumine et d'oxyde de cobalt et en faisant ensuite passer au feu.

M. Pinondel a également exposé des bleus de cobalt obtenus par une combinaison d'alumine et de phosphate de cobalt; ses bleus violacés sont obtenus au feu de moufle, ses bleus purs sont chauffés au blanc.

Verts.

Vert de Schweinfurt. — Ce produit figurait avec éclat dans la vitrine de M. Ringaud jeune dont les moyens de production lui permettent la vente de cette riche couleur en Allemagne même.

Les propriétés toxiques des verts arsenicaux ont fait rechercher depuis longtemps d'autres matières susceptibles de les remplacer; des efforts louables ont été faits dans cette voie, et nous en trouvons la preuve dans le grand nombre de verts de toutes sortes exposés par divers fabricants. M. Jacques Sauce présentait des verts de cuivre sans arsenic; ailleurs nous voyons les verts de cobalt produits par la calcination de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc mélangés.

Les *verts de zinc*, préparés par le mélange du chromate de zinc et du bleu de Prusse, figuraient honorablement dans l'exposition de M. Latry et de M. Lefebvre; ces produits sont inoffensifs et insensibles aux émanations sulfureuses.

Les *verts de plomb*, préparés par le mélange du chromate de plomb et du prussiate de fer, font également une concurrence des plus sérieuses aux verts arsenicaux : M. Hardy Milori, dont la fabrication soignée a mérité que son nom fût adopté même à l'étranger pour la désignation de diverses couleurs, en a exposé de beaux échantillons. Il en est de même de MM. Wilkinson, Heywood et Clark (de Londres), qui nous ont signalé, comme un perfectionnement important, l'introduction dans leur chromate d'un tartrate ou d'un citrate dont la présence s'opposerait à l'altération du bleu de Prusse.

Enfin, parmi les verts organiques, nous avons remarqué les *verts pistache* de M. Olive, très-frais de ton et absolument inoffensifs : ils sont obtenus avec l'indigo et la graine de Perse.

Jaunes.

Les *jaunes* et les *oranges de chrome* constituent toujours l'une des couleurs les plus employées; selon l'usage auquel ils sont destinés, on les prépare avec l'acétate ou avec le

nitrate de plomb : le premier sert à faire les jaunes lourds pour la lithographie, le second sert à préparer les jaunes légers destinés à la peinture pour carrosserie, etc.

Le *jaune de zinc* (chromate de zinc précipité) est préparé sur une grande échelle par MM. Latry, Wilson (de Londres), Jacques Sauce, Pinondel, etc. Il présente sur le jaune de chrome l'avantage très-sérieux de ne point être toxique et de pouvoir, en conséquence, servir impunément comme papier d'emballage dans l'épicerie (chocolats), dans la confiserie, etc.; mais il couvre moins bien, et cet inconvénient le fait malheureusement rejeter dans bien des cas. Il remplace avantageusement les laques de gaude dont la préparation est longue et coûteuse et dont la nuance est incertaine.

Les *jaunes de cadmium* préparés par M. Marquet sont de fort beaux produits, variant, selon leur mode d'obtention, du jaune citron au rouge; d'après M. Pinondel, qui exposait également du sulfure de calmium, les nuances foncées sont obtenues par l'hydrogène sulfuré et les clairs par un monosulfure alcalin : les conditions de température exercent une influence marquée sur la couleur du produit. Ces jaunes commencent à être employés par les imprimeurs de tissus, qui les fixent à l'aide de l'albumine; les nuances obtenues sont extrêmement pures.

Signalons enfin les très-beaux *jaunes de murexide* (purpurate de zinc) de M. Lefranc qui présentait aussi de belles laques pourpres (purpurate de mercure).

Ocres, miniums de fer, bruns van Dyck. — Ces couleurs, très-employées dans la peinture en bâtiment et dans la peinture fine, présentent les nuances les plus diverses, selon leur origine et leur mode de préparation.

La calcination des ocres donne des bruns; la décomposition du sulfate de fer produit des couleurs variant de l'écarlate en pourpre foncé.

Noir.

Les qualités exigées d'un beau noir pour encre d'imprimerie sont : une ténuité absolue et une nuance pure, intense, profonde; elles ne peuvent être obtenues que dans des conditions spéciales.

M. Lorilleux, dont la très-belle exposition mérite une mention particulière, produit son noir en décomposant par la chaleur des matières riches en carbone (naphtaline, etc.) et en enflammant les gaz ainsi obtenus sous une vaste cloche en tôle; un fort courant d'air aménagé dans cette cloche entraîne le noir dans des chambres de 3,000 mètres cubes, où il se dépose; on le débarrasse, avant l'emploi, des matières grasses ou goudronneuses qu'il renferme, par une ou plusieurs calcinations au four à réverbère dans des vases en fonte ou en terre réfractaire.

M. Wüste, de Vienne (Autriche), exposait aussi de beaux échantillons de noir de fumée.

Le tableau qui suit indique la valeur en francs, à l'exportation et à l'importation française, des produits classés sous le nom de *couleurs non dénommées.* Il convient de n'attacher qu'une importance relative à ces chiffres, l'élasticité de la désignation permettant au fabricant ou au commissionnaire de faire tout entrer ou sortir sous cette rubrique : il y a là une modification radicale à introduire dans les tarifs de la douane. Il est certain en effet que, sous le nom de *couleurs non dénommées*, l'étranger fait entrer en France des quantités considérables de produits dérivés de la houille; les tableaux de la douane sont donc erronés tant en ce qui concerne ces derniers produits qu'en ce qui concerne les couleurs non dénommées. Nous croyons cependant devoir donner le tableau qui nous a été communiqué; peut-être les personnes au courant de nos transactions commerciales y trouveront-elles quelque renseignement, malgré son imperfection manifeste :

Couleurs non dénommées.

Années.	Importations.	Exportations.
1867	1.363.179f	4.905.570f
1868	2.409.651	6.124.776
1869	4.534.722	8.384.991
1870	2.676.033	7.744.144
1871	1.256.724	2.294.378
1872	876.230	1.239.802
1873	3.640.702	4.997.498
1874	4.227.603	4.935.805
1875	5.278.470	4.374.582
1876	6.509.752	5.422.964
1877	4.312.617	»

Il ne nous reste plus à signaler dans cette classe de produits que les couleurs métalliques en poudre, les ors en feuille, etc., de MM. Falk et Cie (de Vienne), dont l'exposition était très-complète, et la poudre d'étain servant à la métallisation du papier préparé par M. Jacques Sauce et par M. Simier. Ce produit, qui possède le ton blanc de l'argent, est obtenu par précipitation électrique; il a été, il y a vingt ans environ, appliqué avec succès dans l'industrie des toiles peintes pour l'impression des lustrines, doublures, etc.

Couleurs vitrifiables; émaux.

Le jury d'admission a renvoyé à l'examen du jury de la classe 47 ces produits, qu'il a considérés comme des produits chimiques, mais qu'il eût été préférable, nous semble-t-il, de rapprocher de la céramique.

La fabrique d'Elbogen (Bohême), et M. Lacroix, chimiste à Paris, ont exposé des lustres, des couleurs vitrifiables et des oxydes colorants pour porcelaine, faïence, verre, etc., dont la pureté et la finesse semblaient ne rien laisser à désirer. Cette industrie a été créée pour ainsi dire en France par M. Lacroix; elle a pris une certaine extension et est arrivée, entre ses mains, à un degré de perfection qui lui permet non-seulement de lutter contre l'étranger sur le marché français, mais encore de vendre ses produits en Angleterre, en Belgique, en Hollande, en Allemagne, aux États-Unis et même au Japon.

Les qualités exigées pour ces produits sont une finesse extrême qu'on obtient par l'emploi d'appareils mécaniques pour le broyage des couleurs et une pureté constante dans la nature des substances employées, qu'un contrôle incessant peut seul garantir.

Mme Soyer-Lévy a montré des émaux et des imitations de pierres fines fabriqués chez elle sur une grande échelle; les qualités remarquables de ces produits permettent une vente sérieuse, même à l'étranger.

Signalons enfin les émaux transparents et opaques de M. Guyot-Lupold, de Locles (Suisse). Ce même exposant a présenté un *diamant noir artificiel* destiné à polir et travailler les grenats, rubis et saphirs, et qui pourra peut-être, à cause de ses qualités spéciales et de son prix relativement peu élevé, servir au percement des roches granitiques : une couronne d'acier, sertie de morceaux de ce diamant et établie dans ce but, avait été exposée par M. Guyot-Lupold.

Ch. Lauth.

SUR LE DOSAGE DE LA POTASSE DANS LES MATIÈRES AGRICOLES

AU MOYEN DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

Par M. Armand Bertrand,

Chef des laboratoires de chimie analytique de la Manufacture de Javel.

Dans les laboratoires agricoles et dans les usines de produits chimiques, la potasse est une des substances dont on a le plus fréquemment à opérer le dosage, dans les engrais, les cendres végétales, le sol, les sels potassiques, etc.

Généralement on rencontre la potasse à l'état de sulfate, de nitrate, de carbonate et de chlorure, en présence de la soude, des alcalis terreux, du fer et de l'alumine, de l'acide phosphorique, et aussi de sels ammoniacaux.

La séparation de la potasse par le bichlorure de platine est la méthode la plus employée; malheureusement, ce procédé exige beaucoup de temps et de soins.

L'insolubilité du perchlorate de potasse dans l'alcool, signalée par Sérullas, a été appliquée par divers chimistes, et en dernier lieu par Schlœsing (1) pour le dosage de la potasse; les résultats obtenus par cette méthode sont excellents; je me suis appliqué à en rendre l'exécution plus rapide; tel est l'objet de cette Note.

L'élimination des acides sulfurique et phosphorique était considérée comme indispensable (2); en effet, les sulfates de soude et d'alumine, le phosphate de soude, etc., étant précipités de leur solution aqueuse par addition d'alcool, on craignait justement que ces sels ne vinssent à se séparer en même temps que le perchlorate de potasse. J'ai observé que le sulfate de soude, le sulfate d'alumine, le phosphate de soude, etc., insolubles dans l'alcool, s'y dissolvent très-facilement en présence de l'acide perchlorique; il suffira donc d'opérer la séparation de la potasse avec un excès d'acide perchlorique, pour s'affranchir de l'élimination des acides sulfurique et phosphorique.

Au contraire, le perchlorate d'ammoniaque, déjà peu soluble dans l'alcool, est précipité de sa solution alcoolique par l'acide perchlorique. Il faudra donc examiner si la substance dans laquelle on se propose de doser la potasse, renferme ou non un sel ammoniacal. Si on reconnaissait la présence de l'ammoniaque, il faudrait commencer par s'en débarrasser par ébullition en présence d'une petite quantité de chaux caustique. Ce procédé n'exigeant aucune séparation, il est naturellement de toute nécessité que la solution potassique soit parfaitement limpide. Les quantités de substance à peser pour exécuter un dosage sont les mêmes que pour les autres procédés d'analyse de potasse; c'est-à-dire qu'on opérera sur 1 gramme de muriate de potasse, ou sur 5 grammes d'engrais, etc., en suivant les précautions ordinaires qui consistent à peser 10 ou 20 grammes de substance, à faire un volume connu de solution, et à en prélever au moyen d'une pipette, pour le dosage, un certain nombre de centimètres cubes correspondant à la quantité de substance qu'on aurait pu peser directement.

PROCÉDÉ ANALYTIQUE

La solution potassique filtrée est évaporée au bain-marie dans une petite capsule de porcelaine avec 5 centimètres cubes d'acide perchlorique à 45° Baumé jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit à une dizaine de centimètres cubes environ. On retire la capsule du feu, on ajoute de l'alcool à 95 pour 100, on laisse refroidir, et on recueille le

(1) Grandeau. *Traité d'analyse des matières agricoles*. 1877, page 100.

(2) Grandeau. Même livre. Page 96.

perchlorate de potasse sur un petit filtre. On lave le précipité avec de l'alcool à 95 pour 100 renfermant 1/10 de son volume d'acide perchlorique à 45° Baumé, jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus la réaction des acides sulfurique et phosphorique; puis on termine le lavage avec de l'alcool ordinaire 95 pour 100, et on fait sécher à l'étuve. Au bout de vingt minutes à une demi-heure environ, on détache le précipité du filtre et on l'étale convenablement dans un verre de montre taré; on s'assure de la dessiccation complète du perchlorate par deux pesées successives et on note le poids du perchlorate obtenu :

$$KClO^4 \left\{ \begin{array}{l} \times\ 0.5379 = KCl \\ \times\ 0.3393 = K^2O \end{array} \right.$$

D'autre part, comme il reste toujours un peu de perchlorate adhérent au filtre, au lieu de faire usage d'un filtre taré, je trouve qu'il est plus rapide d'opérer de la façon suivante : pendant la dessiccation du perchlorate dans le verre de montre, on brûle le filtre dans une capsule de platine munie d'un couvercle; au moyen d'un jet de pissette, on fait tomber dans un verre le chlorure de potassium résultant de la calcination, et on fait un dosage de chlore avec une liqueur d'argent au centième d'équivalent. Une multiplication indique le perchlorate à ajouter à celui qui a été pesé, ou bien la quantité de potasse ou de chlorure de potassium correspondant :

$$\text{1 centimètre cube de solution d'argent } \frac{N}{100} = \left\{ \begin{array}{l} 0^{gr}.001385\ KClO^4 \\ 0^{gr}.000745\ KCl \\ 0^{gr}.00047\ \ K^2O \end{array} \right.$$

Ce procédé donne des résultats exacts en présence de la chaux, de la magnésie, de la soude, de la baryte, du fer, de l'alumine, et des acides sulfurique et phosphorique libres ou combinés; il est expéditif, et je pense qu'il pourra rendre quelques services dans les laboratoires agricoles et les usines de produits chimiques. Afin de montrer les résultats qu'on obtient par ce procédé, je vais donner quelques analyses opérées sur des quantités connues et exactement pesées de chlorure de potassium pur, mélangé ensuite avec un excès de différents sels :

I	II	III	IV
Chlorure de magnésium.	Chlorure ferrique.	Phosphate de soude.	Chlorure de calcium.
Sulfate —	— d'aluminium.	Sulfate —	Nitrate de baryte.
Chlorure de sodium.	Sulfate de chaux.	Nitrate —	Chlorure de sodium.
Sulfate —	— de soude.	Chlorure —	KCl { Cherché = 1^{gr}
KCl { Cherché = $0^{gr}.500$	— de magnésie.	KCl { Cherché = 1^{gr}	KCl { Trouvé = $0^{gr}.989$
KCl { Trouvé = $0^{gr}.502$	Nitrate de soude.	KCl { Trouvé = $0^{gr}.996$	
	KCl { Cherché = 1^{gr}		
	KCl { Trouvé = $1^{gr}.009$		

PRÉPARATION DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

J'engage beaucoup les chimistes à préparer eux-mêmes leur acide perchlorique; il leur coûtera ainsi de 20 à 25 francs le kilogramme, tandis que les fabricants de produits chimiques le vendent 90 francs. De plus, telle que je vais l'indiquer, cette préparation est très-simple et *sans le moindre danger*.

Sérullas (1) observa que l'acide chlorique se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à de l'acide perchlorique.

M. Ad. Perrey (2) a indiqué un procédé de préparation basé sur cette réaction. Seule-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1830.
(2) *Moniteur scientifique*, 1877, p. 767.

ment, en suivant son procédé, on commence à distiller avant la destruction complète de l'acide chlorique; celle-ci se continue pendant la distillation, et comme, en même temps que du chlore et de l'oxygène, il se forme aussi des composés oxygénés du chlore, on a souvent des explosions violentes. Voici le mode de préparation de l'acide perchlorique que j'ai employé bien souvent; je puis assurer qu'on n'aura jamais d'explosion à redouter (1).

On dissout dans l'eau tiède du chlorate de baryte purifié; on précipite (2) par l'acide sulfurique étendu. On laisse déposer, on syphonne le liquide clair et on lave convenablement le précipité de sulfate de baryte. On évapore la solution d'acide chlorique dans une capsule de porcelaine (3) à feu nu, jusqu'à ce que le liquide concentré devienne jaune et fasse entendre un bruit particulier quand on l'évapore davantage. A ce moment, on divise le liquide dans des capsules de 19 centimètres de diamètre, pouvant contenir 700 centimètres cubes de liquide environ, et on continue l'évaporation jusqu'à ce que la liqueur soit *complètement décolorée* et répande d'épaisses fumées blanches. Afin de diminuer les pertes inévitables d'acide perchlorique, on peut ajouter de temps en temps un peu d'eau au liquide en concentration. Le liquide *incolore* est ensuite distillé (4) dans une cornue chauffée au bain de sable, à laquelle on adapte, *sans bouchon*, un ballon tubulé à long col faisant l'office de récipient.

L'acide perchlorique qu'on obtient ainsi renferme une trace de fer.

4 kilogrammes de chlorate de baryte fournissent généralement 1 kilogramme d'acide perchlorique à 45° Baumé (densité de l'acide commercial). Le chlorate de baryte est un produit industriel qu'on se procure facilement dans le commerce au prix moyen de 4 francs le kilogramme.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 22 août. — Observations méridiennes des petites planètes et de la comète *b*, de 1881, faites à l'Observatoire de Paris pendant le deuxième trimestre de 1881, communiquées par M. Mouchez.

— M. Faye lit trois Notes différentes sur les comètes :

1° Remarques au sujet d'une Note de M. Jamin sur les comètes;

2° Sur l'analyse spectrale appliquée aux comètes;

3° Sur la nature de la force répulsive exercée par le soleil.

— Sur l'état intérieur du globe terrestre; par M. Ed. Roche.

— Sur les covariants irréductibles du quantic binaire du huitième ordre; par M. Sylvester.

---

(1) Je ne voudrais pas être soupçonné d'avoir essayé de faire passer pour mien ce procédé de préparation de l'acide perchlorique; je l'indique tel qu'il a été décrit par M. Ad. Perrey, avec cette seule différence que je ne commence la distillation que lorsque tout l'acide chlorique a été détruit.

(2) Comme il est toujours un peu long de faire une précipitation *exacte*, on peut sans inconvénient laisser dans la liqueur une trace de chlorate de baryte; on abrégera ainsi beaucoup la préparation.

(3) Si l'on avait un grand volume d'acide chlorique étendu à évaporer, pour abréger l'opération, il ne faudrait pas commencer l'évaporation dans une marmite en fonte émaillée. Ces vases qui, en général, résistent aux acides, sont percés très-rapidement lorsqu'on s'en sert pour évaporer des solutions d'acides chlorique, perchlorique et phosphorique. On doit opérer dans une hotte munie d'un bon tirage pour ne pas être incommodé par les produits gazeux qui se dégagent.

(4) Avant de distiller l'acide perchlorique, il est bon d'en prendre un échantillon de 2 ou 3 centimètres cubes, qu'on fait bouillir dans un tube à essai. Si le liquide ne jaunit pas (en somme, s'il ne renferme plus d'acide chlorique), on peut commencer la distillation sans aucune crainte.

— Sur une nouvelle espèce de cissus (*Cissus Rocheana*, Planch.), originaire de l'intérieur de Sierra-Leone et supportant les hivers de Marseille. Note de M. J.-C. Planchon.

— M. Daubrée présente à l'Académie un extrait de l'ouvrage que prépare M. Nordenskioeld, sur son mémorable voyage dans l'Océan glacial de Sibérie, et consistant en *fac-simile* des dessins modernes des Tchouktchis, qui seront très-utilement consultés, comme termes de comparaison avec les dessins paléolithiques, si intéressants pour l'histoire de l'homme.

— Sur les lois de la formation des queues cométaires; par M. Th. Schwedoff. — « On attribue l'incandescence des étoiles filantes à la chaleur développée par le choc de ces astres contre les particules de notre atmosphère. On sait, en outre, que la hauteur des étoiles filantes atteint souvent plusieurs centaines de kilomètres, et l'on en déduit que la hauteur de notre atmosphère est beaucoup plus élevée qu'on ne le croyait.

Cette conséquence est de toute logique, et comme la logique, quand elle est bonne, n'a pas de limites et s'étend au delà même des étoiles les plus éloignées, j'en conclus que, quelle que soit la distance d'une étoile filante, son incandescence est une preuve que ce corps traverse un milieu matériel.

Or, il a été prouvé que les comètes, certaines comètes au moins, ne sont autre chose que des étoiles filantes, et comme les comètes parcourent tous les parages du système solaire, tout en restant incandescentes, j'en conclus que l'espace céleste n'est pas si vide qu'il le paraît, mais qu'il peut être parcouru, dans toutes les directions possibles, par un nombre infini de particules ou corpuscules pondérables.

C'est cette hypothèse, bien souvent débattue par les savants, qui me sert de point de départ pour expliquer tous les phénomènes cométaires. Les résultats de mes recherches sur ce sujet se trouvent dans les *Théories mathématiques des formes cométaires*, dont j'ai l'honneur de présenter la première partie à l'Académie. »

— Sur un cas particulier de la théorie du mouvement d'un solide invariable dans un milieu résistant. Mémoire de M. H. Villotte.

— M. Daubrée signale à l'attention de l'Académie un ouvrage posthume de M. Leymerie, publié avec le concours de M. Louis Lartet, ayant pour titre : *Description géologique et paléontologique des Pyrénées et de la Haute-Garonne*. Cet ouvrage est offert par l'éditeur, M. Ed. Privat.

— M^me^ C. Claret, petite-fille de Ch. Dallery, adresse à l'Académie une lettre relative à la part qui doit être faite à Ch. Dallery dans l'invention de l'hélice appliquée à la navigation à vapeur.

Cette lettre sera soumise à l'examen de la section de navigation.

Les succès de M^lle^ Marthe de Jouffroy vont encourager bien d'autres demandes du même genre. L'Académie n'a donc qu'à bien se tenir.

— Observations solaires faites à l'Observatoire royal du Collége romain, pendant le premier trimestre de 1881. Note de M. P. Tacchini.

— Observations des taches et des facules solaires, du mois d'avril au mois de juillet 1881. Lettre de M. P. Tacchini au Président.

— Études spectroscopiques sur les comètes *b* et *c*, 1881. Note de M. L. Thollon, présentée par M. Mouchez. — « Dans ma précédente Note, j'ai signalé un fait que mes dernières observations ont confirmé et sur lequel il convient de revenir. L'éclat de la tête et de la queue des comètes varie rapidement et de la même manière avec la distance de ces astres au Soleil. A défaut de toute mesure photométrique, je dirai qu'il paraît varier à peu près en raison inverse du carré de cette distance. Si cette loi était rigoureusement démontrée, il faudrait probablement admettre que la lumière blanche des comètes, provenant du noyau aussi bien que de la queue, est presque en totalité de la lumière solaire réfléchie.

Un autre point non moins important et qui ne saurait être contesté, c'est la lenteur avec laquelle varie l'éclat du spectre de bandes dans les mêmes circonstances. Cette par-

ticularité très-remarquable ne saurait se concilier avec l'opinion généralement admise que les éléments d'une comète sont portés à l'incandescence par l'action calorifique du Soleil.

En effet, le 27 juillet, la comète se trouvait à environ 0.82 du Soleil, et bien avant son passage au périhélie. Est-il admissible qu'à ce moment et à cette distance (123,000,000 kilomètres) la chaleur solaire ait déjà pu porter à l'incandescence les carbures gazeux qui la composent presque exclusivement? S'il en était ainsi, il faudrait que ces gaz, si transparents pour la lumière, eussent pour la chaleur un pouvoir absorbant énorme, et aujourd'hui, moment du périhélie, leur température, beaucoup plus élevée, s'accuserait par un éclat beaucoup plus grand du spectre et par la présence de la bande violette. Or, on n'observe rien de tout cela. Sauf l'intensité et surtout la largeur plus grandes de la partie des bandes qui correspond au noyau, le spectre de la comète est aujourd'hui tel qu'il a été vu le 27 juillet.

Il faut conclure de là que la lumière émise par la comète ne saurait être le produit direct de la chaleur solaire. Elle doit donc provenir soit d'une chaleur propre aux comètes, soit d'une action mécanique, soit d'une action électrique. Il est probable même que ces trois causes réunies contribuent à la production du phénomène. »

— Recherches sur les raies telluriques du spectre solaire. Note de M. N. Egoroff, présentée par M. Mouchez.

— M. Phipson pense qu'il doit exister un nouvel élément métallique dans le zinc, d'après certains caractères que présente le blanc au sulfure de zinc qu'on obtient en précipitant la solution du métal commercial avec du sulfure de baryum.

Ce sulfure présente en effet quelquefois la curieuse propriété de changer de couleur sous l'influence des rayons solaires et de devenir, au bout de vingt à trente minutes, noir d'ardoise, pour redevenir blanc lorsqu'on le place dans l'obscurité, pourvu que l'air y ait accès. Ce phénomène n'a pas lieu dans les endroits où le blanc est recouvert par une plaque de verre; aussi ne noircit-il pas par les rayons lumineux qui ont passé à travers les fenêtres de son laboratoire.

M. Phipson, ayant donné sa langue au chat pour expliquer ce phénomène, engage l'Académie à chercher à sa place. Dans le cas où cette propriété singulière serait due, comme il le pense, à un nouveau métal, il propose de l'appeler *actinium*, pourquoi pas *phipsonium?*

— Note relative à une nouvelle série de phosphates et d'arséniates; par MM. E. Filhol et Senderens.

— Fixation de l'acide hypochloreux sur les composés propargyliques. Note de M. L. Henry, transmise par M. Wurtz.

— De la présence anormale de l'acide urique dans les sécrétions salivaire, gastrique, nasale, pharyngée, sudorale, utérine, et dans le sang menstruel. Indications diagnostiques et thérapeutiques. Note de M. Boucheron, présentée par M. Bouley. — « On sait que les déchets de la nutrition qui ne sont pas éliminés produisent, en s'accumulant dans le sang, des accidents variés d'intoxication, d'autant plus durables que les matières toxiques peuvent être fabriquées indéfiniment par l'économie.

Parmi les déchets de la nutrition, sans parler des ptomaïnes de connaissance récente, l'un des plus importants est l'*acide urique*, dont l'accumulation dans le sang constitue l'*uricémie* (Garrod, Sée, Charcot, Zalesky, Gigot-Suard, Jaccoud, Labadie, Bouchard, Lagrave, Fernet, etc.).

Quand l'acide urique en excès s'élimine anormalement par divers organes, il détermine l'apparition d'affections variées dites *uricémiques*, dont la plus anciennement connue est la *goutte articulaire*, caractérisée par l'élimination de l'acide urique dans les articulations (Garrod).

Il existe un grand nombre d'affections qui sont soupçonnées d'être sous la dépendance de l'acide urique et dont la nature uricémique n'a pu être nettement démontrée, vu les insuffisances et les difficultés des analyses chimiques dans chaque cas.

Suivant cet ordre d'idées, et supposant que l'élimination anormale de l'acide urique

était, chez certains malades, la principale cause des affections dont ils étaient atteints, nous avons recherché et trouvé, en effet, l'acide urique dans les sécrétions des organes malades. C'est ainsi que nous avons, avec les conseils de M. le professeur Grimaux et avec le concours de M. J. Chassin, ancien interne en pharmacie des hôpitaux, décelé l'acide urique dans la sécrétion gastrique pituiteuse qui nous était fournie par le vomissement matutinal, dans la sécrétion nasale et pharyngée pendant l'évolution de certains catarrhes naso-pharyngiens, dans la sécrétion de la muqueuse utérine et dans le sang menstruel de certaines femmes atteintes d'affections utérines, dans la sueur, comme l'avaient trouvé aussi plusieurs observateurs, entre autres Charcot, Ball, Robin Peter et G. Daremberg.

Dans tous ces cas, les liquides à analyser, tout en étant difficiles à se procurer, pouvaient cependant être recueillis. »

La sécrétion qui joue très-fréquemment le rôle d'émonctoire accessoire de l'acide urique, *c'est la sécrétion salivaire.*

En effet, nous avons trouvé dans la salive de l'acide urique en abondance dans les principales variétés d'uricémie, qu'elles qu'en soient les causes.

« *Procédé opératoire.* — C'est avec la réaction de la murexide que nous avons obtenu les meilleurs résultats, pour la recherche qualitative de l'acide urique dans la salive. Cette réaction n'exige qu'une faible quantité de liquide, elle est rapide et caractéristique.

Pour la bien réussir, nous recommandons les précautions suivantes : Avec 1 ou 2 grammes de salive déposés sur une capsule de porcelaine plate, une soucoupe, par exemple, on chauffe légèrement au-dessus d'une lampe à alcool, de manière à amener la dessiccation du liquide sans déterminer d'ébullition et sans laisser jaunir le dépôt. Aussitôt la dessiccation produite, passer très-légèrement sur le dépôt salivaire une baguette de verre humectée d'acide azotique, puis immédiatement une autre baguette humectée d'ammoniaque en solution; l'exposition aux vapeurs d'ammoniaque suffit quelquefois quand la quantité d'acide urique est faible.

Trop d'acide azotique ou trop d'ammoniaque nuisent à la réaction. Si la salive renferme de l'acide urique, on voit se produire la coloration pourpre caractéristique, souvent avec une intensité de coloration presque égale à celle que donne l'urine diurne traitée de la même manière.

La comparaison entre la réaction de la murexide et les procédés cliniques de recherche de l'acide urique (précipitation de l'acide urique par les acides forts, cristallisation sur un fil, etc.) nous ont montré que la présence de la mucine, qui entrave déjà la réaction de la murexide dans une certaine mesure, s'oppose dans de bien plus fortes proportions à la précipitation de l'acide urique de ses solutions. C'est en se basant sur la non-précipitation de l'acide urique qu'on a pu nier la présence de l'acide urique dans certains liquides, et en même temps nier la nature uricémique des affections qui les ont produits. Tous les uricémiques n'éliminent pas leur excès d'acide urique par la salive; mais, chez les sujets qui l'éliminent par leur salive, on trouve dans cette élimination des indications de la plus haute importance. »

— Observations recueillies pendant un orage, à Montmaurin (Haute-Garonne), le 25 juin 1881.

— M. Daubrée présente à l'Académie un échantillon de la plante appelée *Pituric* (*Duboisia Hopwoodii*), provenant de Queensland, que M. Liversidge, professeur à Sydney, lui a adressé, à raison de l'intérêt qu'elle présente, comme lui ayant fourni un nouvel alcaloïde.

Dans notre numéro d'août dernier, page 774 à 780, nous avons fait l'histoire de cette plante et de son alcaloïde.

— Dans notre numéro d'août dernier, nous avons rapporté un exemple de guérison, par l'acide phénique, de la fièvre jaune (séance du 18 juillet, p. 731). Voici un autre exemple de préservation par l'acide salicylique que nous croyons devoir reproduire ici, quoique n'ayant pas été communiqué à l'Académie.

« *La fièvre jaune et l'acide salicylique.* — Au moment où la fièvre jaune fait de si cruels

ravages dans notre colonie du Sénégal, il nous paraît opportun de signaler, à titre de renseignement, un intéressant article publié par le docteur Walls White dans le *Glascow Medical Journal*.

« L'auteur, avec la majorité des médecins américains, considère la fièvre jaune comme une maladie endémique de nature zymotique, caractérisée très-probablement par une végétation microscopique. Elle est engendrée par certaines conditions locales : — une température élevée pendant une longue période de temps, — l'humidité excessive de l'atmosphère, — le voisinage de la mer ou d'un grand fleuve se jetant à la mer, — la présence de matières organiques végétales en décomposition.

Une pareille étiologie éloignant l'idée d'un agent spécifique de médication efficace, M. White conçut la pensée de faire expérimenter l'acide salicylique comme moyen prophylactique et préventif. A cet effet, il donna des instructions précises à un capitaine de navire en partance pour le Brésil.

L'acide salicylique devait être administré à tout l'équipage, à la dose journalière de 5 grains (0gr.324) pour chaque homme, dans la quantité ordinaire de limonade citrique assignée par les règlements de mer.

Le navire, arrivé à destination, était depuis trois semaines dans le port de Rio-de-Janeiro, lorsque se manifestèrent en ville les premiers cas d'une épidémie sérieuse de *vomito negro*. — Parmi les 150 navires ancrés sur rade, il n'y en eut aucun qui n'eût à bord chaque jour deux ou quatre malades mortellement atteints.

Dès que l'équipage du navire anglais parut être sous l'influence de la constitution médicale régnante, le capitaine le soumit tout entier à une ration de 5 à 10 grains d'acide salicylique dans la limonade, au moment de sa distribution, après le café du matin, et avant le travail du bord.

Le traitement fut continué pendant quinze jours *avec les résultats les plus satisfaisants*; mais, comme la provision d'acide salicylique diminuait sensiblement, le capitaine crut devoir suspendre sa distribution journalière afin de réserver ce qui restait pour des cas urgents.

Cette suspension coïncida avec l'apparition, chez plusieurs matelots, des symptômes précurseurs de la fièvre jaune et des phénomènes morbides qui en marquent la première période.

Sur les réclamations unanimes de l'équipage, le capitaine n'hésita pas à reprendre la distribution de l'acide salicylique dans la limonade; et, se hâtant de terminer son chargement, il quitta cette rade inhospitalière.

M. Walls White attache, avec raison, une grande importance à cette expérimentation physiologique. En suivant ses conseils, un navire, en temps d'épidémie de fièvre jaune, a pu séjourner pendant sept semaines en face d'un hôpital encombré de malades, sans avoir eu un seul matelot atteint de *vomito negro* confirmé.

Ajoutons, dit-il, que ces doses minimes d'acide salicylique, 0gr.19 à 0gr.65, ne modifient en rien le goût de la limonade citrique.

Il serait très-désirable que des essais thérapeutiques de ce genre fussent entrepris sur une plus grande échelle dans les pays contaminés. Nos courageux confrères de la marine se trouvent en première ligne pour contrôler les faits et les espérances du savant praticien de Glascow.

D. de Fournès. »

Séance du 29 août. — M. Faye présente à l'Académie le premier volume du *Cours d'astronomie de l'École polytechnique* que vient de publier la librairie de M. Gauthier-Villars.

— Études dioptriques. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— Sur une très-ancienne application de l'hélice comme organe de propulsion. Note de M. G. Govi. — « Le propulseur à hélice, dont il a été question dernièrement devant l'Académie, dont la navigation tire aujourd'hui de si grands avantages, et que l'aéronautique voudrait également utiliser, a été essayé d'abord et appliqué, au moins en petit, par Léonard de Vinci dès la fin du xve siècle.

Léonard s'est préoccupé toute sa vie de la recherche d'un moyen pour voler. On con-

naît les admirables études qu'il nous a laissées sur le vol des oiseaux, mais on ignore généralement qu'il avait imaginé plusieurs appareils pour soulever l'homme et pour le transporter facilement à travers l'espace. Toutes les solutions de ce problème étudiées successivement par lui (et que nous connaissons jusqu'ici) tendaient à réaliser le vol par ce qu'on a appelé dans ces derniers temps le *plus lourd que l'air*.

Parmi ces projets très-nombreux et fort variés, que l'on peut voir dans le *Codice Atlantico*, rendu, en 1815, à la Bibliothèque ambroisienne de Milan, et dans les volumes restés à Paris et conservés à la Bibliothèque de l'Institut, il y a (au volume B, de la Bibliothèque de l'Institut, feuillet 83, *verso*) le dessin d'une large hélice destinée à tourner autour d'un axe vertical avec deux Notes pour en faire usage. Dans l'une d'elles, on peut voir que non-seulement Léonard avait inventé le propulseur à hélice, mais qu'il avait songé à l'utiliser pour la locomotion aérienne, et qu'il en avait construit de petits modèles en papier mis en mouvement par des lames minces d'acier tordues, puis abandonnées à elles-mêmes.

Léonard avait également inventé le *parachute*, ainsi que le prouve le passage d'un écrit de lui que reproduit avec le dessin M. G. Govi.

— Sur quelques cas nouveaux de figures équipotentielles réalisées électrochimiquement. Note de M. A. Guébhard.

— Sur l'absorption des rayons ultra-violets par quelques milieux. Note de M. de Chardonnet, présentée par M. Cornu.

— Figures produites par la chute d'une goutte d'eau tenant du minium en suspension. Note de M. C. Decharme.

— Sur la composition du sarrasin. Note de M. G. Lechartier, présentée par M. Debray.

— Sur l'acide hydrosulfureux. Réponse à une Note de M. Schützenberger; par M. Aug. Bernthsem, présentée par M. Wurtz.

— Sur la dissolution de l'argent en présence des iodures alcalins. Note de M. A. Ditte, présentée par M. Debray. — « Dans un Mémoire sur l'oxydation spontanée du mercure et des métaux (1), M. Berthelot a montré que certains métaux sont capables, conformément aux règles de la Mécanique chimique, de se combiner directement à l'oxygène de l'air, et que la réaction peut devenir beaucoup plus rapide si l'on fait intervenir un corps susceptible de s'unir avec dégagement de chaleur au composé qui doit prendre naissance. Les faits qui suivent se reproduisent précisément dans ces dernières conditions.

L'argent, dont la chaleur d'oxydation est très-faible, ne s'altère pas d'une manière appréciable, quand on le met, à la température ordinaire, au contact d'oxygène humide ou sec; il n'en est plus de même lorsqu'on fait intervenir les iodures alcalins. Si l'on introduit une lame d'argent dans une dissolution d'iodure de potassium à 5 pour 100, par exemple, et qu'on abandonne le tout au contact de l'air, on voit, au bout de quelques jours, le métal se recouvrir de points brillants qui grossissent lentement, deviennent des cristaux dont les dimensions varient avec la concentration de la liqueur, et qui sont de l'iodure d'argent pur. Quand la dissolution est plus concentrée (12 d'iodure pour 100 d'eau), une lame d'argent qu'on y abandonne se recouvre peu à peu de cristaux, et au bout de six mois, sans avoir changé de forme, elle est transformée en une matière friable qui se brise par le plus léger contact. Ce n'est plus en effet qu'un agrégat de cristaux d'iodure d'argent accolés les uns aux autres; tout le métal s'est transformé en iodure, et s'il en reste quelques parcelles, c'est que les cristaux qui les recouvraient les ont protégées mécaniquement contre tout contact avec le liquide environnant. On se rend facilement compte de ce qui se passe dans ces circonstances : le faible dégagement de chaleur ($3^{cal}.5$) qui accompagne la combinaison de l'oxygène et de l'argent ne permet qu'une oxydation excessivement lente de ce métal, si même elle s'effectue; mais les choses sont entièrement modifiées quand l'oxyde qui peut se former se trouve en présence d'iodure de potassium. »

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XCI, p. 871.

En effet, la réaction de cet oxyde sur l'iodure :

$$AgO \text{ solide} + KI \text{ dissous} = KO,HO \text{ dissous} + Ag \text{ solide} + 18^{cal}.4.$$

est exothermique, d'où résulte une absorption de l'oxygène par l'argent au contact de l'iodure alcalin; il se produit de l'iodure d'argent qui, peu soluble dans une solution étendue d'iodure de potassium, la sature très-vite, et dès lors se dépose en cristaux sur la lame métallique en commençant par les points qui présentent quelques aspérités.

— Sur la constitution de l'éther glycérique et sur la transformation de l'épichlorhydrine en alcool propylique normal. Note de M. R.-D. Silva, présentée par M. Debray.

— Sur l'alcool pyruvique et ses dérivés. Note de M. L. Henry, présentée par M. Wurtz.

— Action de la triéthylamine sur l'épichlorhydrine, composés de l'oxallyltriéthylammonium. Note de M. E. Reboul, présentée par M. Wurtz.

— Évolution biologique du puceron de l'aulne. Note de M. J. Lichtenstein.

— Observations sur un nouvel énoncé de la deuxième loi de Gay-Lussac, concernant les combinaisons des gaz. Note de M. Garcia de la Cruz.

— M. Ch. Baumfeld adresse une Note contenant l'application d'un instrument, imaginé par lui pour la division des angles, à la rectification de la circonférence, et, par suite, à la détermination de la surface du cercle.

— M. E. Delfieu adresse diverses Notes, concernant : 1° un appareil électrique destiné à prévenir les asphyxies par l'acide carbonique; 2° des modifications à apporter à l'appareil Morse, pour lui faire remplir les fonctions d'une sonnerie à mouvement d'horlogerie; 3° un système particulier de communications, sur les lignes télégraphiques; 4° le rôle de la Terre dans les transmissions télégraphiques.

La séance est levée à quatre heures un quart.

Séance du 5 septembre. — Le spectroscope à vision directe, appliqué à l'astronomie physique. Note de M. Ch.-V. Zenger.

— Influence de la nutrition sur l'empoisonnement par la strychnine. Mémoire de M. G. Delaunay, présenté par M. Bouley. — Les expériences ont été faites sur des grenouilles. Si l'on injecte la même dose de strychnine à deux grenouilles, dont l'une est grosse et vigoureuse, l'autre petite et faible, on voit que les phénomènes de l'empoisonnement sont beaucoup plus rapides et surtout plus intenses chez la première que chez la seconde. En cas de guérison, la plus forte revient à la santé avant la plus faible.

Une grenouille qui a toujours été bien nourrie est plus sensible à l'action du poison qu'une grenouille anémique qui a jeûné pendant plusieurs semaines.

Si l'on injecte la même dose de strychnine à deux grenouilles de même grosseur, dont l'une a marché et sauté pendant une demi-heure, on voit que cette dernière est plus tôt et plus gravement empoisonnée que l'autre.

Cette expérience permet d'expliquer pourquoi un chien, qui ne paraît pas incommodé par une piqûre de vipère, quand il est au repos, tombe comme foudroyé quand il est piqué après une journée de chasse.

Si l'on donne la même dose de strychnine à deux grenouilles, dont l'une a été préalablement affaiblie par une saignée, on voit que cette dernière est moins rapidement et moins gravement empoisonnée que la grenouille indemne.

Au point de vue thérapeutique, si, après avoir empoisonné également deux grenouilles on en saigne une, on la voit revenir à l'état normal, à mesure qu'elle perd du sang, etc.

— Observations de la comète de Cruls (*b*, 1881), faites à l'Observatoire de Marseille, à l'aide d'un équatorial de $0^{m}.26$ d'ouverture; par MM. Borelly et Coggia.

— Observations de la comète de Schæberle (*c*, 1881), faites à l'Observatoire de Marseille, à l'aide d'un équatorial de $0^{m}.26$ d'ouverture; par M. Coggia.

— Observations de la comète d'Encke. Note de M. Tempel, présentée par M. Mouchez.

— M. Lœwy, dans une lettre adressée à M. le Secrétaire perpétuel, annonce que M. Otto

Struve, à l'aide de l'équatorial de 14 pouces, a recherché la célèbre comète d'Encke; il a réussi à la découvrir de nouveau dans la nuit du 24 août.

M. Mouchez vient également de recevoir la nouvelle de la découverte de l'astre. M. Winnecke et M. Hartwig ont aperçu la comète à Strasbourg, vers la même époque.

— Sur la lumière des comètes. Note de M. RESPIGHI, communiquée par M. Faye.

— Sur les observations des météores, du 25 au 30 juillet 1881. Note de M. CRULS, transmise par S. M. l'Empereur du Brésil et présentée par M. Tresca.

— Sur les eaux carbonatées et ferrugineuses. Note de M. J. VILLE, présentée par M. Wurtz. — La solution ferrugineuse employée était obtenue par l'action de l'eau saturée de gaz carbonique sur le fer métallique, les pointes de Paris. En opérant à la pression ordinaire, j'ai constaté, après vingt-quatre heures, que la solution renfermait, par litre, 0gr.219 de sel ferreux. La richesse de cette solution a augmenté d'une manière régulière, et, après dix jours, la liqueur étant saturée, j'ai trouvé 0gr.704 de carbonate ferreux par litre. Ce résultat a été obtenu à la température de 29 degrés. La richesse de la solution augmente avec l'abaissement de température.

Dans les conditions ordinaires de pression et de température (760 millimètres et 15 degrés), l'eau saturée de gaz carbonique, en agissant sur le fer métallique, dissout 1gr.390 de carbonate ferreux par litre.

Cela posé, l'auteur a étudié l'influence que peuvent exercer sur cette solubilité les différents composés salins. Voici les principaux résultats observés :

« 1° Les carbonates neutres alcalins précipitent immédiatement l'eau carbonatée ferrugineuse. Des expériences que j'exposerai ultérieurement, dans un travail plus complet, m'ont indiqué, d'une façon certaine, que cette altération est le résultat de la transformation du carbonate neutre alcalin en bicarbonate, aux dépens du carbonate ferreux, qui donne un précipité blanc verdâtre, devenant vert foncé, puis jaune ocreux.

2° Les carbonates neutres alcalino-terreux agissent de même; on constate leur transformation en bicarbonates avec dépôt d'hydrate ferrique. Dans ce cas, la transformation s'effectue lentement, à cause de l'insolubilité de ces carbonates neutres.

3° Les bicarbonates alcalins et alcalino-terreux n'altèrent pas l'eau ferrugineuse. Ce fait vient contrôler les conclusions précédentes.

4° Les chlorures et les sulfates, loin d'être un instrument d'instabilité, retardent d'une façon très-sensible la décomposition à l'air de l'eau ferrugineuse.

5° L'influence perturbatrice des carbonates neutres alcalins permet d'expliquer la relation qui semble exister entre la richesse des eaux carbonatées ferrugineuses et la présence de ces composés salins.

En comparant, en effet, les eaux ferrugineuses naturelles à base de carbonate de fer, on constate que les eaux les plus riches (1) sont celles qui ne renferment pas de carbonate alcalin. Je citerai un exemple, qui vient contrôler d'une façon fort remarquable les conclusions précédentes : les données analytiques fournies par M. Moitessier, sur les sources nombreuses de La Malou, montrent que la richesse de ces eaux en carbonate de fer est en raison inverse de la quantité de carbonate alcalin que ces eaux renferment.

6° L'action du carbonate neutre de calcium permet également d'interpréter l'existence des dépôts considérables de limonite que l'on trouve dans les terrains calcaires. Ces dépôts, qui constituent le minerai de fer le plus abondant, se présentent en couches, le plus souvent très-minces, qui s'étendent sur des contrées entières, là surtout où le sol est formé par du calcaire oolithique. »

— Sur l'absorption par la muqueuse vésicale. Note de MM. P. CAZENEUVE et R. LÉPINE, présentée par M. Vulpian. — « MM. Susini (élève de Küss) et Alling (laboratoire de M. Bert) ont prouvé que la vessie saine n'absorbe pas *en quantité notable* les substances médica-

(1) Eau d'Orezza, par Poggiale. — Eaux de Rennes-les-Bains, par Julia et Reboul.

menteuses et toxiques. Ce fait fondamental a été plutôt confirmé qu'infirmé par les recherches récentes de MM. Maas et Pinner, Fleischer et Brinkmann, et London. Pour ce qui est des éléments normaux de l'urine, et notamment de l'urée, l'un de nous, en collaboration avec M. Livon, a autrefois montré qu'elle ne dialyse à travers la vessie (enlevée à un animal) qu'au bout de trois heures.

Ce résultat pouvait faire penser qu'à l'état physiologique l'urée n'est pas résorbée en quantité appréciable; mais une telle conclusion était en désaccord avec les résultats positifs de M. Kaup et surtout de M. Treskin (laboratoire de M. Hoppe-Seyler). Il était donc utile de trancher la question par de nouvelles expériences.

Elles ont été faites sur le chien (ci les expériences des auteurs). Les résultats obtenus, disent-ils, suffisent pour démontrer, d'une manière incontestable, que la vessie saine absorbe les éléments normaux de l'urine; dans quelles limites cette résorption suit-elle les lois de l'osmose? C'est ce qu'il y aura lieu de rechercher ultérieurement.

En tout cas, la non-absorption de certaines substances toxiques ou médicamenteuses reste un fait parfaitement acquis. Nous l'avons confirmé pour le sulfate de strychnine, en suivant le manuel opératoire sus-indiqué, avec la seule différence qu'après avoir retiré de l'urine de la vessie nous injections, à l'aide de la seringue de Dieulafoy, quelques centimètres cubes d'eau renfermant 0gr.04 de sulfate de strychnine. Dans la plupart de nos expériences, pendant seize ou vingt heures consécutives, le chien ne présente *aucun* symptôme de strychnisme. Puis, ceux-ci se développent assez rapidement et amènent brusquement la mort. Comme à l'autopsie, nous avons constamment trouvé la muqueuse vésicale rouge au niveau du col, c'est-à-dire au niveau de la ligature; nous croyons qu'on doit attribuer à cette lésion, qui ne s'accuse naturellement qu'après un certain nombre d'heures, l'absorption du poison, qui, tant que la muqueuse est intacte, ne paraît pas se faire d'une manière très-sensible. »

— Sur la tuberculose expérimentale; par M. D. Brunet. — « Les expériences de M. Toussaint sur l'inoculation de la tuberculose ne me paraissent pas suffisamment probantes.

J'ai constaté, comme d'autres expérimentateurs, que l'inoculation des matières étrangères, autres que le tubercule, dans le tissu sous-cutané du lapin, détermine très-souvent des tubercules dans le poumon de cet animal. »

Séance du 12 septembre. — Remarques à l'occasion du Mémoire de MM. Levy et Perigaud, sur la flexion des lunettes; par M. Yvon Villarceau.

— Sur les qualités comparées des eaux de l'Isère et de la Durance, au point de vue de l'irrigation et du colmatage. Note de M. de Gasparin. — Après avoir fait l'analyse des eaux et des limons de chaque eau en particulier, l'auteur termine ainsi : « On est conduit à se demander pourquoi l'Isère, absolument semblable à la Durance par la nature de ses eaux et la composition des limons qu'elle entraîne, ne serait pas appelée à rendre des services analogues en colmatant les terrains maigres et graveleux des départements de l'Isère et de la Drôme, et en arrosant dans la Drôme et Vaucluse un périmètre qu'elle seule peut desservir.

La Durance est une source immense de richesse pour les départements qu'elle traverse. Ses eaux, du 15 avril au 15 septembre, sont presque en totalité affectées à l'irrigation. Les colmatages naturels qu'elle a formés constituent les plus fertiles communes des départements qu'elle traverse, et en particulier des Bouches du-Rhône et de Vaucluse. Les colmatages artificiels, par le canal de Craponne et beaucoup d'autres dérivations, créent constamment de nouvelles richesses. »

Aux ingénieurs d'aviser, M. de Gasparin est prêt à les guider dans leurs travaux.

— M. le Secrétaire perpétuel rappelle à l'Académie la souscription qui a été ouverte à l'effet d'élever, à Foix (Ariège), une statue à Lakanal, en souvenir des grands services qu'il a rendus aux Écoles de l'État, et de la part qu'il a prise à la création de l'Institut.

— Sur un nouveau procédé d'exploitation des mines de soufre; par MM. de la Tour du Breuil. — « Ayant eu, pendant près de dix années, à diriger en Sicile l'exploitation de

mines de soufre, nous avons été frappés, comme tout le monde, du système défectueux employé pour la séparation du soufre de sa gangue par les *calcaroni*, et nous avons été ainsi amenés à faire des études et des recherches pour améliorer le procédé d'extraction.

Nous avons suivi avec intérêt l'expérience de fusion par les appareils à air chaud et à vapeur surchauffée; mais ces systèmes, tout en étant un progrès, n'atteignaient que très-imparfaitement le but pratique et industriel qu'en espéraient les inventeurs; aussi, sauf quelques rares exceptions, le *calcaroni* est-il resté jusqu'à ce jour le procédé le plus employé.

L'idée nous est alors venue d'appliquer le principe, connu en chimie, de l'élévation du point d'ébullition de l'eau par la présence d'un sel qu'elle tient en dissolution.

Partant de ce principe, parmi les sels qui jouissent de cette propriété, nous avons choisi le chlorure de calcium, qui se trouvait tout indiqué, par sa fixité, par sa complète inertie en présence du soufre et de sa gangue, à la température de 120 degrés, à laquelle l'opération se fait, et par son extrême bon marché, comme résidu de la fabrication de la soude.

Au point de vue pratique, voici comment l'opération est conduite : le bain contient 66 pour 100 de chlorure de calcium et peut servir indéfiniment; l'appareil se compose de deux cuves rectangulaires, de dimensions variables, selon l'importance de la mine, accouplées et inclinées à 10 pour 100.

Aussitôt l'opération terminée dans une des cuves, le liquide bouillant est envoyé dans l'autre, qui a été préalablement remplie de minerai. Pendant que la liquation s'y opère, ce qui réclame environ deux heures, la première cuve, où l'opération est terminée, est vidée et rechargée à nouveau; il en résulte qu'il n'y a aucune interruption dans le travail et que le bain n'est jamais refroidi. Un seul foyer suffit aux deux cuves et leur fournit alternativement le calorique qui leur est nécessaire.

L'application de ce procédé présente les avantages suivants :

1° Extraction du soufre de sa gangue à très-bon marché (5 francs environ par tonne);

2° Soufre produit presque pur, puisque, à l'analyse, on ne trouve que $^1/_2$ à 1 pour 1000 de résidus terreux et aucune trace d'acide sulfureux et sulfurique;

3° Fusion possible toute l'année (la loi italienne ne permet de fondre par les *calcaroni* que du 30 juin au 15 février), puisqu'il n'y a plus de production d'acide sulfureux, aussi nuisible au point de vue de la salubrité publique que de la culture;

4° Extraction presque complète, puisqu'il ne reste dans la gangue que 2 à 3 pour 100. »

— Sur la radiophonie produite par le noir de fumée. Note de M. E. Mercadier. — Non-seulement le noir de fumée est jusqu'à présent l'agent *thermophonique* par excellence, mais encore il est susceptible, comme le sélénium, de jouer le rôle de photophone électrique.

Dans leur Mémoire inséré aux *Comptes-rendus*, t. XCII, p. 1206, MM. G. Bell et Tainter donnent la description d'un photophone à noir de fumée formé par des raies sinueuses sur une lame de verre argentée. Mais sa construction est délicate; il est fragile, et, s'il lui arrive un accident, il faut argenter de nouveau la plaque et recommencer le travail de la machine à diviser pour reproduire les sinuosités. Il n'en est pas de même des récepteurs à double spirale que j'ai décrits dans les *Comptes-rendus*, t. XCII, p. 789.

— Explication d'un contraste en double réfraction circulaire. Note de M. Croullebois.

— Sur les métaux magnétiques. Note de M. Gaiffe.

— Sur la métaldéhyde. Note de MM. Hanriot et Æconomidès, présentée par M. Wurtz.

— Sur le pouvoir rotatoire des substances albuminoïdes du sérum sanguin et leur dosage par circumpolarisation. Note de M. L. Fredericq, adressée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur le permanganate de potasse employé comme antidote du venin de serpent. Note de M. de Lacerda, présentée par M. de Quatrefages. — « Pour étudier l'action de certaines substances, chimiques et botaniques, sur les effets produits par l'inoculation du venin de serpent, nous avons commencé, il y a deux mois, une série d'expériences, qui nous ont conduit à la constatation de faits de la plus haute importance scientifique et pratique.

Après avoir reconnu l'inefficacité plus ou moins absolue du perchlorure de fer, du borax, du nitrate acide de mercure, du tannin et d'autres substances chimiques diverses sur les effets soit locaux, soit généraux, du venin de serpent, nous avons été amené à essayer une substance qui nous a fourni des résultats vraiment étonnants : nous voulons parler du permanganate de potasse. Les résultats obtenus dans la première série d'expériences, en injectant le venin actif du bothrops, dilué dans l'eau distillée, dans le tissu cellulaire des chiens, nous ont fait voir que cette substance était capable d'empêcher complètement la manifestation des lésions locales du venin. Dans ces expériences, nous avons procédé de la façon suivante : le venin recueilli dans du coton, et correspondant à de nombreuses morsures de serpent, était d'abord dilué dans une petite quantité d'eau distillée, soit 8 grammes à 10 grammes d'eau; ensuite nous remplissions une seringue de Pravaz de cette solution et nous en injections la moitié dans le tissu cellulaire de la cuisse ou de l'aine des chiens. Une ou deux minutes après, quelquefois plus tard, nous injections à la même place une quantité égale d'une solution filtrée de permanganate de potasse à $^1/_{100}$. Les chiens examinés le lendemain ne montraient aucun signe de lésion locale; tout au plus il y avait une très-petite tuméfaction localisée aux environs de la piqûre de la seringue, sans irritation ni infiltration d'aucune espèce. Cependant, ce même venin, qui avait servi à ces expériences, étant injecté sans contre-poison sur d'autres chiens, a produit toujours de grandes tuméfactions locales, des abcès plus ou moins volumineux avec perte de substance et destruction des tissus.

Les résultats de cette première série d'expériences, faites avec l'injection sous-cutanée du venin et du permanganate de potasse, nous ont encouragé à essayer la même substance dans les cas d'introduction du venin dans les veines.

Ici encore le permanganate de potasse a réussi parfaitement. Nous avons fait déjà plus de trente expériences dans ces conditions et nous avons eu à peine deux insuccès. Ces insuccès, du reste, doivent être attribués à des raisons diverses : d'abord on essayait sur des animaux mal nourris, très-faibles et très-jeunes; de plus, les injections du permanganate de potasse ont été faites très en retard, au moment où le cœur était déjà en train de s'arrêter.

Dans un certain nombre de cas, nous avons injecté dans la veine une demi-seringue de Pravaz de la solution dans 10 grammes d'eau du produit venimeux fourni par douze ou quinze morsures de serpent et une demi-minute après 2 centimètres cubes de la solution du permanganate de potasse à $^1/_{100}$. En dehors d'une agitation très-passagère et quelquefois d'une accélération cardiaque, qui n'a duré que quelques minutes à peine, l'animal n'a pas accusé d'autres troubles. Ces animaux, gardés et observés pendant plusieurs jours, se sont toujours bien portés.

Dans une autre série de cas, nous avons injecté le venin dans la veine et nous avons attendu la manifestation des troubles caractéristiques. Au moment où l'animal avait déjà une grande dilatation pupillaire, des troubles respiratoires et cardiaques, contractures, miction et défécation, nous avons injecté coup sur coup dans la veine de 2 à 3 centimètres cubes de la même solution du permanganate de potasse à $^1/_{100}$. Au bout de deux ou trois minutes, quelquefois de cinq minutes, nous avons vu ces troubles disparaître; il restait à peine une prostration générale, dont la durée n'a jamais dépassé de quinze à vingt-cinq minutes. Alors, en mettant l'animal par terre, il marchait très-bien, il était même capable de courir; il gardait enfin tout l'aspect d'un chien normal. Et cependant d'autres chiens, qui avaient reçu dans la veine la même quantité de venin pur, c'est-à-dire sans l'antidote, sont morts plus ou moins rapidement.

Ces résultats vraiment remarquables, qui ont frappé tout le monde, ont été constatés en diverses occasions, non-seulement par S. M. Don Pedro, qui a bien voulu nous faire l'honneur d'assister à nos premières expériences, mais aussi par des personnes instruites, des médecins, professeurs des Facultés, membres du corps diplomatique étranger, etc.

Je crois donc pouvoir affirmer que le permanganate de potasse agit comme un véritable antidote du venin de serpent. »

— M. Mauméné adresse une Note sur la formule adoptée par M. Schützenberger pour l'acide hydrosulfureux. Il insiste sur ce point que cette formule est d'accord avec les in-

dications de sa *Théorie générale de la chimie*, et que, dans son ouvrage, il a déjà présenté cette formule comme une conséquence de sa théorie. Pour cette raison, il ne partage pas l'opinion émise sur l'acide hydrosulfureux par M. Bernthsen.

C'est M. Schützenberger qui ne sera pas content.

M. Maumené communique en outre la description d'un appareil nouveau pour les distillations fractionnées, la description d'un appareil destiné à mesurer la richesse alcoolique des mélanges d'alcool et d'eau, et une réclamation de priorité au sujet de la viscose qui se forme dans la transformation connue sous le nom de *graisse des vins*, et fait remarquer que c'est par une distraction évidente que M. Béchamp a donné le nom de *viscose* à une substance qu'il a décrite récemment dans les *Comptes-rendus*.

— M. Phipson adresse à l'Académie des développements relatifs au procédé d'extraction de l'actinium et aux caractères de l'oxyde et du sulfure.

La séance est levée à quatre heures.

Séance du 19 septembre. — M. le Président, après l'adoption du procès-verbal de la séance précédente, s'exprime en ces termes :

« Un petit nombre de membres de cette Académie sont présents à la séance ; je le regrette, car je vois devant moi une brillante assistance de collègues étrangers que le Congrès international d'électricité a amenés à Paris et auxquels nous désirons faire honneur et bon accueil (1). Si l'un ou l'autre, ou mieux encore, plusieurs de ces savants confrères voulaient prendre la parole, je m'empresserais de la leur donner, certain que leurs communications donneraient à cette séance un intérêt dont elle risque d'être dépourvue. En tout cas, je souhaite la bienvenue à nos illustres visiteurs et je les salue au nom de l'Académie. »

— Conformément à l'invitation de M. Wurtz, Président, sir William Thomson lit un Mémoire sur les résistances relatives que l'on doit donner, dans les machines dynamo-électriques, aux bobines actives, aux électro-aimants inducteurs et au circuit intérieur. C'est un Mémoire plein de formules.

— Sur des expériences faites en 1826 sur les courants électriques produits par des éclairs éloignés du lieu d'observation et sur des études récentes de M. René Thury sur les bruits des téléphones pendant les orages. — Note de M. D. Colladon.

« M. Marc Thury, professeur à l'Université de Genève, m'a communiqué une observation faite par son fils, M. René Thury ; elle a un grand intérêt scientifique pour la météorologie, parce qu'elle servira à apprécier, à la distance de plusieurs kilomètres, l'intensité des éclairs et la conductibilité pour l'induction électrique de l'air chargé d'humidité.

Cette observation vient, d'ailleurs, confirmer un fait que j'avais observé et publié à Paris, en 1826, à l'occasion des recherches sur l'électricité atmosphérique, au moyen de mon galvanomètre, construit pour la mesure des courants électriques que peuvent produire les machines à frottement, la décharge des bouteilles de Leyde, celle des torpilles ou des gymnotes, l'électricité soutirée des nuages par des branches d'arbres ou des pointes métalliques, etc.

Suivant la communication de M. Thury, son fils, jeune électricien de mérite, avait disposé un fil de cuivre tendu horizontalement entre deux maisons, à la hauteur des toitures, et communiquant avec la terre au moyen de tuyaux métalliques servant à conduire l'eau potable. Au fil aérien, ayant environ $0^{m}.002$ de diamètre et 50 à 60 mètres de longueur, était joint un téléphone dont la résistance mesurait $4^{ohms}.5$ et un autre appareil semblable de 25 ohms.

Depuis le printemps de 1879, époque de l'établissement du téléphone, à chaque orage, rapproché ou lointain, le jaillissement des éclairs a toujours été accompagné d'un bruit très-caractéristique, perceptible dans les téléphones. Ce bruit se faisait entendre

(1) Parmi les savants présents à la séance, nous citerons MM. Clausius, Clifton, du Bois-Reymond, Everett, Foerster, Helmholtz, Kirchhoff, Melsens. Spottiswoode, Siemens (William), Siemens (Werner), Smith, Stas, Sir William Thomson, Warren de la Rue, Wartmann.

à l'instant même où l'on voyait l'éclair, quelle que fût sa distance, et résultait, par conséquent, d'un effet d'induction de la décharge lointaine sur le fil. Tous les éclairs visibles à l'œil se faisaient entendre dans le téléphone, alors même que l'on ne pouvait entendre le bruit du tonnerre; la distance de l'éclair devait être alors d'au moins 35 kilomètres.

Le bruit de l'éclair consistait ordinairement en une sorte de crépitation, composée d'une succession très-rapide de coups secs, d'intensité très-variable. La durée totale de la crépitation ne dépassait pas une demi-seconde, comprenant en moyenne six à huit coups successifs; le bruit était comparable à celui d'une allumette suédoise frottée sur la boîte. Quelquefois, mais très-rarement, on n'entendait qu'un seul coup sec; une ou deux fois, des coups très-intenses, comparables aux décharges d'une forte bouteille de Leyde.

Dans un Mémoire lu à l'Académie, dans la séance du 21 août 1826, je disais :

Pendant un orage qui eut lieu à quelque distance de Paris, mon galvanomètre eut des déviations qui atteignirent jusqu'à 18 degrés, quoique l'on n'aperçut aucun nuage au-dessus de l'Observatoire jusqu'à 30 degrés du zénith.

Je suis heureux de voir que M. R. Thury a confirmé, en quelque sorte, ces anciennes observations, et en a peut-être beaucoup étendu la portée. »

— Mesure de la rotation du plan de polarisation de la lumière sous l'influence magnétique de la terre, par M. Henri Becquerel.

— M. E.-J. Marey fait hommage à l'Académie d'un volume qu'il vient de publier, sous le titre : *La circulation du sang à l'état physiologique et dans les maladies.*

— M. Abria fait également hommage d'un opuscule : *Sur les unités de Gauss.*

— M. le Maire de Boulogne-sur-Mer adresse à l'Académie les remerciements de la ville de Boulogne pour la haute marque d'intérêt qu'elle lui a donnée en se faisant représenter par M. Tresca et Breguet à l'inauguration de la statue de Sauvage.

— Sur le passage des projectiles à travers les milieux résistants, sur l'écoulement des solides et sur la résistance de l'air au mouvement des projectiles. Note de M. Melsens. — « Les données expérimentales de cette Note et de celles déjà publiées par l'Académie, au sujet de l'air qui accompagne les projectiles, me paraissent avoir une importance réelle, lorsqu'il s'agit de déterminer la résistance de l'air pour des projectiles de formes diverses, animés de vitesses différentes et pour le même projectile, suivant les points de la trajectoire où l'on prend cette vitesse.

D'après mes expériences, la résistance de l'air comporte des facteurs dont l'artillerie n'a pas tenu assez compte. Cette résistance me paraît variable sur toute la durée de la trajectoire, en vertu :

1° De la masse du projectile;

2° De la forme de la masse d'air adhérente;

3° De la vitesse;

4° De la poussée des gaz de la poudre, en arrière, jusqu'à une certaine distance de la bouche à feu;

5° Enfin, à partir de l'instant très-court où le projectile est également pressé dans tous les sens par l'air, c'est-à-dire lorsque la compression en avant et le vide en arrière ont cessé.

On sait qu'un projectile sphérique, dans son mouvement de descente dans l'air, acquiert, par son poids, une vitesse croissante, tendant, en vertu de la résistance de l'air, à devenir uniforme. Pour la balle de plomb du diamètre de $0^{m}.0167$ et du poids de $0^{kgr}.027$, dont je fais usage, la vitesse maximum n'est que de 62 mètres par seconde, tandis que la bombe de 32 centimètres (dont le diamètre est $0^{m}.3206$ et le poids 75 kilogrammes) peut acquérir une vitesse maximum de chute de $160^{m}.5$ par seconde.

Il est incontestable que ces sphères, en tombant, sont précédées d'une *proue* d'air qui se meut avec elles. »

— Sels sulfurés nouveaux produits avec le sequisulfure de phosphore. Note de M. G. Lemoine. — « Le sesquisulfure de phosphore, Ph^2S^3, que j'ai découvert en 1864 (1), doit correspondre à un composé oxygéné Ph^2O^3 qui paraît s'oxyder avec une extrême facilité.

(1) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. LVIII, p. 890.

Les recherches que j'ai faites sur ce sujet m'ont amené à produire diverses séries de sels sulfurés nouveaux : ce sont des *sulfoxyphosphites*, c'est-à-dire des phosphites où 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre; ils rappellent ainsi les sulfoxyarséniates de MM. Cloëz et Bouquet et les sulfoxyphosphates de M. Wurtz. Mais, en outre, certains de ses sels contiennent de l'hydrogène sulfuré qui remplace l'eau de cristallisation, ou même l'eau de constitution nécessaire à l'existence des phosphites. »

— Sur l'acide tungstoborique et ses sels; par M. D. Klein.

— Dosage de l'acide phosphorique par les liqueurs titrées. Note de M. Eug. Perrot. — « La méthode que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie donne un grand degré de netteté et me semble plus rapides que celles qu'on a jusqu'ici proposées. Elle a pour base les faits suivants :

1° La propriété que possèdent les phosphates de chaux d'être précipités par l'ammoniaque.

2° La solubilité des phosphates de chaux et de magnésie dans l'acide acétique, et l'insolubilité des phosphates de fer et d'alumine dans ce réactif.

3° La propriété dont jouissent les phosphates solubles, acides ou basiques, de précipiter les sels d'argent, sous forme d'un précipité jaune de phosphate tribasique d'argent $(AzO)^3PhO^5$. Ce précipité jaune citron est insoluble, excepté dans l'ammoniaque.

4° Enfin, la facilité avec laquelle on peut doser l'argent non employe à la réaction.

D'après ce qui précède :

On prépare une solution d'argent, en dissolvant 6gr.895 d'azotate d'argent pur dans l'eau distillée; on complète le volume pour faire 1000 centimètres cubes, ce qui correspond à 4gr.565 d'argent par litre; 100 centimètres cubes de cette liqueur précipitent 0gr.710 d'acide phosphorique. D'autre part, on dissout 5gr.414 de chlorure de sodium pur dans l'eau distillée, et l'on complète le volume de 2000 centimètres cubes; 100 centimètres cubes de cette solution précipitent 0gr.500 d'argent.

Les liqueurs étant convenablement préparées, on peut procéder au dosage. A cet effet, on attaque la matière phosphatée par l'acide azotique d'une densité de 1030. La solution filtrée, on lave la partie insoluble à l'eau distillée chaude; les eaux de lavage réunies à la liqueur acide, on sature celle-ci par l'ammoniaque.

Le précipité formé, qui contient tous les phosphates, est lavé à l'eau distillée ammoniacale; ce lavage une fois terminé, sur un très-petit filtre sans pli, on dissout le précipité sur le filtre même (en changeant de récipient) en l'arrosant avec de l'acide acétique; les phosphates de chaux et de magnésie seuls sont dissous. On lave la partie insoluble avec de l'acide acétique dilué; la liqueur filtrée est de nouveau additionnée d'ammoniaque, jusqu'à formation d'un précipité ne se dissolvant plus par l'agitation; on fait disparaître ce précipité par une goutte d'acide acétique. Cette liqueur a dû être recueillie dans un flacon de 250 centimètres cubes, se bouchant à l'émerie; on y verse, au moyen d'une pipette graduée, 100 centimètres cubes de la solution d'argent désignée ci-dessus; on agite, et il se produit aussitôt le précipité jaune caractéristique de phosphate d'argent; ce précipité déposé, on verse la solution salée, au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'à cessation complète du précipité cailleboté ou du louche de chlorure d'argent; on opère, du reste, comme pour l'essai d'une monnaie : on lit sur la burette le volume de liqueur salée employé.

Si l'on a en vue de doser séparément l'acide phosphorique soluble, il est entendu qu'il suffit de traiter la matière par l'eau, sans traitement par l'acide. Si l'on cherche l'acide rétrogradé, on l'isolera d'abord par le citrate d'ammoniaque, en se conformant d'ailleurs aux méthodes connues.

Malgré l'abondance des détails, cette méthode est rapide, puisque l'on n'a pas à attendre le dépôt, toujours long, du phosphate ammoniaco-magnésien; elle présente, de plus, l'avantage d'une réaction nette et précise. »

— Sur quelques-unes des recherches scientifiques contenues dans les manuscrits de Léonard de Vinci. Lettre de M. Ch. Ravaisson à M. le Président.

La séance est levée à quatre heures.

UNE VISITE A L'EXPOSITION D'ÉLECTRICITÉ

La lumière électrique. — L'arc voltaïque.

De tout temps, lorsqu'il s'est agi de propager les grandes applications des principes scientifiques, on s'est heurté, en France comme ailleurs, à des résistances inattendues qui ont trop souvent enrayé l'essor d'industries nouvelles en leur opposant les barrières infranchissables de la routine et de l'indifférence.

Si quelques rares inventions ont échappé à cette loi générale, c'est que leur mise en pratique devait forcément assurer à des entreprises considérables un succès déjà prévu. Tel a été autrefois le cas de la télégraphie électrique, contribuant à la sécurité dans l'exploitation des chemins de fer. Tel, aujourd'hui celui du téléphone, favorisant dans une large mesure les relations commerciales des grandes cités.

Le plus souvent, au contraire, il a fallu engager une lutte opiniâtre contre une industrie similaire qui, grâce à de puissantes ramifications, jouissait depuis longtemps d'un crédit bien difficile à ébranler.

On peut expliquer ainsi, en partie du moins, le demi-succès des premières tentatives faites par les électriciens, dans le but d'enlever au gaz le monopole de l'éclairage public.

D'un autre côté, il faut bien le dire, la question eût certainement fait de plus rapides progrès si ces essais avaient permis de tirer une conclusion définitive, ou même seulement laissé entrevoir la possibilité d'une réussite complète, à bref délai.

Aussi nous expliquons-nous difficilement pourquoi, à Paris, on s'en est tenu, jusqu'à présent, à l'expérimentation d'un seul système de lampe qui, malgré de précieux avantages, n'a jamais fourni qu'une lumière inégale et peu satisfaisante, et se trouve, à l'heure actuelle, singulièrement distancé par plusieurs des procédés que l'Exposition a enfin permis au public d'apprécier.

Aujourd'hui, enfin, grâce à une nouvelle impulsion, cette fois efficace, l'arc voltaïque va trouver sa place naturelle auprès du gaz et concourir, dans une large mesure, à l'éclairage perfectionné des grandes artères ds nos villes.

Il nous faut donc, avant tout, donner quelques détails sur la nature et les propriétés de ce phénomène, tout différent de l'incandescence, que nous avons précédemment décrite ailleurs.

Dès que l'on met en contact les extrémités de deux baguettes de charbon, reliées par des fils à une source puissante d'électricité, on observe la production d'un point lumineux très-brillant. Si l'on écarte progressivement les charbons, le point s'agrandit, s'épanouit en arc et prend un éclat de plus en plus intense. Enfin, lorsque l'écart atteint quelques millimètres, la lumière devient éblouissante et constitue ce qu'on appelle l'*arc voltaïque*.

Cet arc, que son intensité rend éminemment propre à l'éclairage des grands espaces, a été obtenu, pour la première fois, par l'illustre savant Davy, avec le secours d'une pile énergique, composée de deux mille éléments.

La longueur qu'il peut atteindre varie avec la puissance du courant électrique ; dans certaines expériences de laboratoire, on a réussi à maintenir entre les charbons une distance de 12 centimètres, sans que l'arc fût interrompu ; mais dans la pratique cet écart est réduit à $^1/_2$ centimètre environ.

Ce phénomène d'un arc lumineux jaillissant à distance, après la rupture en apparence complète du courant, peut, au premier abord, sembler inexplicable ; rien ne devient cependant plus compréhensible, après un examen attentif des baguettes de charbon.

Voici ce qui se produit : au bout de quelques instants de contact, l'une des baguettes s'aplatit, puis se creuse. Des particules infiniment ténues en sont arrachées et transportées sur la pointe de l'autre baguette. C'est donc en réalité le carbone qui, sous forme de

vapeur, constitue le fil conducteur reliant les deux pointes et permettant le passage du courant. Ainsi l'arc se compose de deux points très-brillants réunis par une flamme bleuâtre à peine éclairante, qui constitue la partie la plus résistante du circuit.

Si les charbons sont fixés à une distance invariable, il va de soi que l'écart des pointes augmentera au fur et à mesure de la combustion. La partie bleuâtre s'agrandira, en offrant au courant une résistance de plus en plus considérable. A un moment donné, cette résistance sera supérieure à la tension du courant; celui-ci ne pourra plus passer, et l'arc disparaîtra subitement.

D'où l'extinction du foyer.

De plus, les particules de carbone, se détachant très-irrégulièrement de la surface des baguettes, les points brillants de l'arc semblent se déplacer continuellement.

D'où, les vacillations de la lumière.

Ces deux inconvénients devaient avant tout être supprimés par la disposition même des organes constituant la lampe.

Il fallait aussi obtenir un écart automatique des charbons, aussitôt le courant établi, ainsi que le rallumage instantané dans le cas où une extinction viendrait à se produire.

Chaque inventeur, par un procédé différent, a voulu atteindre le but; aussi ne doit-on pas s'étonner du nombre presque incalculable des systèmes de lampes exposés au Palais de l'Industrie.

On peut néanmoins les grouper en deux catégories distinctes :

Les lampes dites à régulateur;

Les lampes dépourvues de régulateur ou lampes à bougies.

Il faut toutefois y ajouter la lampe-soleil qui, comme on le verra plus loin, forme à elle seule une classe à part.

Sans étudier en détail chacun de ces systèmes, il suffira d'indiquer les traits principaux qui les distinguent.

Dans toutes les lampes à régulateur, l'écart invariable des charbons est obtenu par des appareils automatiques, qui sont influencés par les variations de puissance du courant et réagissent à chaque instant sur le mouvement des baguettes, avec lesquelles ils ont une intime connexité, obtenue, soit sans organe intermédiaire, soit à l'aide de roues à engrenages, crémaillères, cliquets et autres pièces d'horlogerie.

Dans les deux cas, l'écart brusque des charbons, après la première étincelle, est, en général, produit par un électro-aimant à gros fil placé dans le circuit principal. Cet écart est ensuite réglé, à chaque instant, par des électro-aimants à fil très-fin, placés en *dérivation*, c'est-à-dire destinés à ne recevoir le courant qu'accidentellement, lorsque la tension de ce dernier devient trop considérable.

Voici les résultats donnés par cette disposition :

Les pointes étant à la distance voulue, le courant passe librement; puis les charbons s'usent; leur écart augmente, ainsi que la résistance au courant; l'extinction va se produire. Mais, à ce moment, le courant, dont la tension a augmenté, peut passer dans les bobines à fil fin.

L'axe de ces bobines est aimanté instantanément et attire une armature de fer reliée aux porte-charbons; ce mouvement rétablit l'écart normal entre les baguettes; le courant y passe de nouveau, en abandonnant les bobines, et l'extinction est évitée.

Si la grosseur des fils est bien calculée, ces phases se succèdent sans interruption, et l'écart des charbons varie de quantités inappréciables.

Une lampe parfaite doit joindre la plus grande simplicité d'organes à la plus rigoureuse précision.

La lampe Serrin est une des premières qui ait donné des résultats vraiment satisfaisants. Aussi a-t-elle été employée, dès le début, à l'éclairage des ateliers. Les perfectionnements qu'elle a reçus depuis rendent son application presque universelle. Elle sert en ce moment à l'éclairage des deux phares du palais. On l'a également placée dans une des salles du premier étage où la lumière arrive par *réflexion*, procédé dont il sera parlé plus loin.

Un ingénieux et bien curieux mécanisme, installé auprès du grand bassin, permet de démontrer la régularité parfaite du fonctionnement de cette lampe, quelle que soit la position qu'on lui fasse prendre.

Tout un côté de la galerie supérieure est éclairé par vingt-quatre lampes du système Gramme, qu'alimentent huit machines dues au même inventeur. Chaque lampe possède l'éclat de 500 becs Carcel, ce qui constitue des foyers lumineux de toute beauté. On peut se rendre compte de la perfection du régulateur, en écoutant attentivement le bruit fait par le cliquet intérieur, bruit comparable au tictac régulier d'une horloge.

Dans la salle 16, l'œil est agréablement impressionné par l'éclat des lampes Gérard, dont la construction est d'une remarquable simplicité. L'écart des charbons y est, en effet, réglé par une seule vis, qui, reliée à l'armature de la bobine à fil fin, exerce une légère pression sur la baguette supérieure, en la laissant glisser insensiblement.

L'agencement des globes est, du reste, bien combiné pour donner le maximum de lumière, soit directement, soit par réflexion.

Ce dernier procédé a été aussi appliqué aux lampes Jaspar; mais, ici, l'arc voltaïque est complètement enfermé dans une enveloppe de métal, suspendue par des tringles à un immense abat-jour, dont la blancheur contribue à l'éclat de la lumière projetée.

En redescendant au rez-de-chaussée, on admire, à l'entrée du vestibule, le grand lustre garni de foyers — système Siemens — analogues à ceux du système Gramme; et, dans la section française, les lampes de Mersanne, à charbons horizontaux, qui vont bientôt, comme nous l'avons dit, servir à l'éclairage de la cour intérieure du Louvre et de la place du Carrousel.

Sans nous arrêter à décrire les foyers épars, qui sillonnent les expositions étrangères, il nous faut cependant constater le bel effet d'ensemble obtenu par les quarante lampes du système Brush, actionnées par une seule machine dynamo-électrique de trente-six chevaux. L'intensité de chaque lampe est de deux cents Carcel; la lumière est belle, nullement fatigante, et d'une fixité absolue.

On remarque aussi, dans cette exposition, une lampe à charbons énormes, dont l'éclat correspond à celui de 150,000 bougies. Ce foyer a une intensité telle qu'il serait imprudent de le regarder fixement.

Il peut éclairer la mer à des distances considérables, et par cela même est appelé à rendre de réels services à la navigation.

En somme, dans cette profusion de régulateurs, quatre ou cinq types nous paraissent avoir réalisé complètement les conditions d'intensité et de fixité que l'on doit exiger des foyers électriques, dont l'emploi ne tardera pas à se généraliser, car il est impossible d'en nier la supériorité sur les lampes à bougies. A. P.

QUININE PRÉPARÉE DANS L'INDE

Le Gouvernement de l'Inde vient de publier une nouvelle série de rapports concernant la préparation faite au moyen de l'écorce des arbres de quinquina qui poussent sur le sol indien. Cette préparation, connue sous le nom de *quinquina fébrifuge*, se compose des alcaloïdes de quinquina mélangés avec une matière colorante et autres ingrédients.

Pourquoi l'introduire dans la circulation? Afin de remplacer à bon marché le sulfate de quinine fabriqué en Europe. Que l'on vînt à adopter un procédé de préparation par lequel les alcaloïdes associés à la quinine dans l'écorce de quinquina seraient extraits avec la quinine, au lieu d'en être séparés, selon l'usage industriel, le mouvement étant imprimé, les alcaloïdes associés à la quinine formeraient, pensait-on, des substances médicinales commodes, on s'épargnerait les frais de transport de la matière brute et du produit manufacturé dans l'importation et l'exportation européenne.

En ce qui concerne le produit de l'arbre indien, *Cinchona succirubra*, le but en question

était particulièrement digne d'efforts, car cette écorce renfermait seulement une faible quantité de quinine et se trouvait mêlée à une forte proportion d'autres alcaloïdes. De la sorte, elle ne s'appropriait guère à la fabrication de la quinine en Europe; d'autre part, la quantité utilisable de cette écorce rouge excédait les besoins d'autres industries.

Pour toutes ces raisons, le Gouvernement de l'Inde s'est appliqué surtout à tirer parti de l'écorce de succirubra dans la production du *quinquina fébrifuge*. Dans les hôpitaux de l'Inde et les divers campements militaires, on a usé de cette préparation en traitant les fièvres, à l'effet d'étudier son action et de déterminer dans quelle mesure elle pouvait remplacer la quinine.

Les premiers rapports à ce sujet, en 1878, contenaient des avis défavorables; les conséquences fâcheuses de l'emploi de ce fébrifuge étaient maintes fois reconnues, non-seulement dans les rapports hostiles, mais aussi dans ceux qui en préconisaient l'usage. Une difficulté généralement admise, c'était le caractère nauséabond de la substance; plus d'une fois, celle-ci était rejetée par l'estomac. Dans certains cas, cet inconvénient provenait de la manière de l'administrer; dans d'autres, cela tenait à l'idiosyncrasie des malades, mais la cause la plus vraisemblable était la présence d'alcaloïdes amorphes ordinairement associés à la quinine et peut-être d'autres impuretés de même origine.

Depuis, on a amélioré la préparation du *quinquina fébrifuge*; ce perfectionnement est appliqué dans l'Inde, et une préparation supérieure du même genre, faite en Angleterre, s'est répandue sous le nom de *quinetum*. Dès lors, et c'est facile à comprendre, l'esprit général des Mémoires actuels sur ce sujet est tant soit peu favorable.

L'efficacité du fébrifuge, considéré comme remède, semble être en général reconnue de ceux qui l'ont expérimenté. Dans le traitement de la fièvre, cette médecine, on le comprend, est efficace en raison de la quantité de cinchonidine et de cinchonine qui la constituent principalement.

Quant aux autres caractères du fébrifuge, les Mémoires actuellement publiés confirment l'opinion émise par M. Howard il y a quelque temps; cette substance a un pouvoir franchement émétique. Il serait bon de pouvoir séparer des alcaloïdes salutaires ce vice du mélange. Au point de vue médical, il n'est pas à souhaiter que cette partie du produit ait été déjà étudiée à fond. Tant que le fébrifuge de Sikkim gardera cette fâcheuse propriété émétique, les bonnes intentions du gouvernement ne sauront être évidemment remplies. Dans les Mémoires parus à la suite de la série de 1878, le fébrifuge est réputé généralement nauséabond, à un certain degré nuisible à la fois pour les Européens et les indigènes de l'Inde.

Le docteur T.-E. Charles fait cette remarque dans son Rapport : « Les misères causées par le climat et les maladies de l'Inde sont assez épouvantables en elles-mêmes, sans qu'on y ajoute des influences nauséabondes tout à fait éloignées de l'effet thérapeutique qu'on se propose. »

Dans le compte-rendu de M. Moen, en 1879, relatif aux préoccupations du Gouvernement pour le quinquina dans l'Inde, il y a une table d'analyses de divers échantillons de fébrifuge. D'après cela, la proportion des alcaloïdes amorphes nuisibles ne dépasserait pas 10 pour 100, et l'on perdrait peu de matière en les éliminant.

Le fait de substituer ce fébrifuge à la quinine dépend en conséquence, à un haut degré, de la possibilité de réaliser cette élimination. Il y a aussi la question connexe de savoir si cela peut se faire à peu de frais.

Le bon marché relatif du *quinquina fébrifuge* étant un des principaux avantages de son emploi, il est important de considérer quels sont les faits que nous possédons pour éclaircir ce point.

Et d'abord, dans la fabrication du *quinquina fébrifuge*, une quantité d'écorce sèche de succirubra, s'élevant à 190,798 livres, traitée par le Gouvernement, rendait 3,750 livres. C'est moins de 2 pour 100; c'est bien au-dessous de ce qu'on devait attendre des alcaloïdes de l'écorce rouge de l'Inde; on est amené à conclure que l'extraction de l'écorce était très-défectueuse.

Un Rapport de M. Moen, en date de 1879, fait ressortir plus vivement encore les défauts de la fabrication. Selon son calcul, dans le laboratoire d'analyse de la section de médecine, la quantité d'alcaloïde obtenu de la sorte était moindre de moitié que la quantité contenue dans l'écorce.

L'écorce employée dans la fabrication du fébrifuge était évaluée à 6 pence (0fr.63) par livre. Sur cette base, le produit obtenu était estimé coûter au delà de 33 shillings par livre. Pour terme de comparaison, il est bon de se reporter au prix des sulfates purs de cinchonidine et de cinchonine fournis au Gouvernement de l'Inde. A ce propos, nous consultons les chiffres donnés par le docteur Smith, chirurgien en chef du secrétariat principal du Gouvernement de Madras : le sulfate de cinchonidine coûte environ 34 shillings par livre, et le sulfate de cinchonine près de 10 shillings par livre.

Un autre point à considérer en comparant les frais des préparations employées contre la fièvre, est la dose requise à cet effet. D'après les données du chirurgien en chef, Cornish, du Gouvernement de Madras, la quantité administrée pour chaque cas était :

En fait de sulfate de cinchonine..................	78.960 grains.
En fait de cinchonidine........................	68.863 —
En fait de quinetum (fébrifuge de Sikkim).........	107.135 —

Conformément à ces chiffres, une livre de sulfate de cinchonine guérirait quatre-vingt-cinq cas à 10 shillings, une livre du fébrifuge guérirait seulement soixante-cinq cas au prix de 32 shillings et 1 livre de sulfate de cinchonidine guérirait cent et un cas à raison de moins de 35 shillings.

Relativement aux prix, même à l'époque susdésignée, l'avantage, paraît-il, n'était pas en faveur du fébrifuge indien. Mais rappelons-nous que, vu l'augmentation des approvisionnements de l'écorce de quinquina fournie de tous côtés, le prix de la quinine va diminuant, tandis que celui du fébrifuge demeure stationnaire et tranchera d'une manière défavorable avec le coût d'autres alcaloïdes.

Nous ne saurions dire si la réduction est probable pour le prix du fébrifuge indien. Le procédé adopté n'extrait pas, il est vrai, toute la quantité de l'alcaloïde, mais c'est peut-être le meilleur susceptible d'être appliqué sur place, et les déchets qui en résultent sont inévitables.

L'opinion de M. Howard n'est pas favorable à l'emploi des alcaloïdes mélangés, et il ne voit aucun avantage à les administrer de cette façon. Au contraire, l'usage alterné des divers alcaloïdes pris séparément donnerait, selon lui, de meilleurs résultats; d'après ses observations, quand l'organisme ne peut plus supporter la quinine au bout d'un long usage, il est bon et avantageux de la remplacer par le sulfate de cinchonidine.

(*The Pharmaceutical Journal*, 10 septembre 1881).

PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE LA CONIINE ET DE SES COMPOSÉS

Par M. le docteur J. Schorm (1).

On sait que la coniine préparée d'après les méthodes ordinaires présente la propriété de se colorer à l'air et à la lumière et ne donne que des sels altérables et qui cristallisent difficilement. L'auteur a modifié les méthodes d'extraction de cet alcaloïde et a réussi à préparer un produit répondant à toutes les exigences. Voilà la manière d'opérer :

Première méthode. — On humecte d'abord les semences de la plante avec de l'eau chaude, et, après gonflement, on ajoute pour 100 kilogrammes de semences 4 kilogrammes de carbonate de sodium en solution. On mélange bien à la pelle et on intro-

(1) *Berliner Berichte*, 1881, p. 1765.

duit les semences dans un appareil semblable à ceux qui servent à l'extraction des huiles essentielles. L'appareil contient 400 litres et est alimenté directement avec de la vapeur à 3 atmosphères. On distille jusqu'à ce que l'eau de condensation cesse d'avoir une réaction alcaline. Une partie de la coniine brute se sépare à l'état huileux et le reste est en dissolution dans l'eau ; il est digne de remarque que, si l'on emploie des semences mûres, il se forme plus de produit huileux qu'avec les semences vertes quoique, dans ce dernier cas, les rendements soient meilleurs; il faut aussi distiller plus longtemps.

Le produit distillé ainsi obtenu est neutralisé à l'acide chlorhydrique et évaporé à consistance faiblement sirupeuse. La solution, refroidie, abandonne quelquefois, surtout dans les froids de l'hiver, des cristaux de sel ammoniac; on y ajoute 2 volumes d'alcool concentré; le sel ammoniac se précipite; on filtre, on distille l'alcool au bain-marie et on additionne la solution alcoolique d'une quantité connue de soude caustique; la coniine est mise en liberté; on l'extrait à l'éther. La solution aqueuse sodique dégage de la triméthylamine après quelque temps, surtout en été.

En refroidissant fortement la solution éthérée de coniine, il se sépare de longues aiguilles de conhydryne, qui est assez difficilement soluble dans l'éther; ce corps passe aussi à la distillation avec les vapeurs d'éther.

Deuxième méthode. — Les semences moulues sont extraites dans l'extracteur à vide avec de l'eau acidulée avec l'acide acétique et le liquide évaporé dans le vide à consistance sirupeuse. Le sirop obtenu est traité à la magnésie et la coniine extraite à l'éther. Cette manière de procéder donne, il est vrai, un rendement inférieur, mais un produit beaucoup plus pur.

La coniine brute, préparée au moyen de l'un ou de l'autre de ces procédés, est deshydratée avec du carbonate de potasse et distillée au bain d'air. On obtient trois fractions : la première, de 110-168 degrés, 10 pour 100 à peu près de la coniine brute; la seconde, de 168-169 degrés, est de la coniine pure (60 pour 100); la troisième, de 169-180, 20 pour 100. Le résidu épais, foncé, sert à la préparation de la conhydrine.

Ainsi préparée, la coniine est incolore, huileuse, d'un poids spécifique 0.886 ; elle est déjà volatile à la température ordinaire; elle peut fixer 25 pour 100 d'eau qui se sépare de nouveau en chauffant. Elle se dissout dans 90 parties d'eau et est inaltérable à la lumière.

L'auteur a encore étudié quelques sels de coniine qui sont inaltérables à l'air et à la lumière, entre autres le bromhydrate, l'iodhydrate, le tartrate acide, l'oxalate neutre à côté d'autres sels non encore analysés.

PROCÉDÉS. — RECETTES. — NOTES DIVERSES

Sur les alliages du manganèse

Par M. Heusler.

Pour préparer des alliages de manganèse à composition constante, il faut tout d'abord obtenir le manganèse lui-même à l'état de pureté. On y parvient à l'aide de la pyrolusite, d'un peroxyde de manganèse exempt de fer ou même de la haussmannite que l'on réduit dans les creusets, sous une couche de scories fortement basiques.

Le manganèse brut, ainsi obtenu, est ensuite raffiné par une seconde fusion à l'aide de fondants appropriés. Exposé à l'air, le manganèse brut se désagrège assez rapidement en particules cristallines, ce qui est dû sans doute à la présence d'acide carbonique; le métal affiné s'émiette également à la longue; aussi l'emploie-t-on immédiatement après la fabrication.

On le mélange directement au cuivre dans le rapport de 30 pour 70 de ce dernier métal. Ce produit sert dans la préparation des divers alliages métalliques.

Les alliages du manganèse avec le cuivre sont très-intimes et, par suite, très-denses.

Depuis quelque temps, on a songé à utiliser le pouvoir réducteur du manganèse, c'est à-dire sa propriété de réduire l'oxygène libre ou combiné dans les métaux en fusion. Depuis cette époque, le manganèse, qui jouait déjà déjà un rôle si important dans la bessemérisation, a acquis une importance encore plus grande et cela d'autant plus que le manganèse peut constituer un élément essentiel et utile dans les alliages dont il fait partie. Sous un certain rapport les circonstances paraissent présenter ici l'inverse de ce qui a lieu pour le phosphore.

Des expériences pour substituer le manganèse au phosphore, dans l'affinage du cuivre, ont donné des résultats satisfaisants.

Ce qui est plus important encore, c'est la fabrication d'un alliage de manganèse et de cuivre fondu, cet alliage permettant le coulage d'objets qui, jusqu'à présent, ne pouvaient être obtenus qu'en cuivre battu. Les pièces coulées possèdent non-seulement une grande ductilité, mais elles sont en même temps très-résistantes à la pression, et susceptibles de poli.

Des expériences ont été faites sur la ténacité des alliages de cuivre, zinc, étain et plomb, dans lesquels était introduit l'alliage cuivre-manganèse, c'est-à-dire sur les alliages qui constituent les bronzes de manganèse purs. On a trouvé que c'est pour une addition de 1 à 4 pour 100 de manganèse que la plus grande ténacité absolue était atteinte. Quand ces proportions étaient dépassées, la ténacité diminuait. Les alliages avec 12 pour 100 de manganèse n'étaient plus d'aucun usage.

Les alliages cuivre-manganèse purs deviennent encore plus ductiles par le forgeage et le martelage, ainsi que l'ont prouvé plusieurs essais de déchirement.

On a ajouté moins d'importance à la préparation d'alliages de manganèse et argentan.

Une composition de 70 cuivre, 15 manganèse et 15 zinc, a été trouvée moins solide à cause de la haute teneur en zinc. Un alliage de 80 cuivre, 15 manganèse et 5 zinc s'est laissé bien laminer et polir. Cependant la composition juste doit être intermédiaire entre les précédentes; par conséquent : 75 cuivre, 18 manganèse et 7 zinc. L'alliage possède un reflet jaunâtre; il n'est donc pas très-semblable à l'argent.

Les bronzes de cuivre, zinc, étain reçoivent également du manganèse une plus grande ductilité laquelle est augmentée de 9 pour 100.

Le cuivre et le manganèse, alors même que celui-ci est en grande proportion, entrent en combinaison très-intime; il n'en est pas de même des mélanges de manganèse avec l'étain, le zinc et le plomb. Les alliages deviennent mauvais dès que le manganèse y entre pour plusieurs centièmes. Le manganèse s'allie mieux avec le zinc et l'étain qu'avec le plomb.

Néanmoins, la préparation des bronzes d'étain exige une attention beaucoup plus grande pendant la fusion que le bronze de manganèse pur, car il est nécessaire que la température ne dépasse pas un certain degré déterminé.

D'ailleurs, la proportion du manganèse ajouté varie suivant les usines, elle oscille de 3 à 6 pour 100 de cuivre-manganèse à 30 pour 100 de manganèse.

La préparation du bronze de manganèse a lieu dans des creusets, dans un fourneau à vent chauffé au coke. On fait d'abord fondre le cuivre, puis l'étain et finalement le zinc.

Lorsque l'addition de cuivre-manganèse est de 15 pour 100, on ne l'ajoute que lorsque le creuset incandescent a été retiré du feu.

La réaction, qui a lieu aussitôt, se manifeste par une violente effervescence; une petite portion seulement de l'oxygène s'échappe dans un jet d'étincelles; la plus grande partie se combine avec le manganèse.

Lorsque les additions de manganèse sont plus grandes, on doit fondre ce métal directement avec le cuivre, pour éviter un trop grand refroidissement; mais, dans ce cas, il faut, vers la fin de la réaction, ajouter encore un peu de cuivre-manganèse.

Si les températures de fusions normales n'ont pas été observées, il se produit des précipités de manganèse oxydé ou métallique qui ne sont pas passés dans les scories. Ces précipités nuisent à la ductilité du bronze. Comme correctif contre ces précipités, qui ne renferment pas de scories, on peut employer le borax.

L'auteur fournit encore plusieurs données relatives à la composition et à la résistance à la traction d'un grand nombre de bronzes de manganèse, et il compare ses résultats avec ceux qui ont été publiés antérieurement par Kunzel.

(*Verhandl. der Ver. z. Bef. der Gwbf*, 1881, p. 68.)

Vernis élastique.

On éteint 15 kilogrammes de chaux avec 20 kilogrammes d'eau, et on mélange la masse chaude avec 10 kilogrammes de caoutchouc, en agitant convenablement. Dans ce mélange, on verse ensuite 50 kilogrammes de vernis d'huile de lin bouillant. Il en résulte une masse homogène de la consistance d'une bouillie, que l'on emploie comme enduit. Il est bon de l'appliquer à chaud; sinon, il faut la diluer en lui ajoutant encore du vernis.

(*Brevet allem. H. Marquardt, à Berlin.*

Traitement des huiles pour la préparation des vernis.

Dans plusieurs réservoirs, remplis d'huile de lin ou d'autres huiles sèches, on introduit de l'air, qui, venant d'une pompe, a traversé un serpentin où il a été échauffé. L'huile est ensuite portée pendant quelques heures à une température de 120 degrés; puis, pendant quelques heures également, à 205 degrés. Quand les vapeurs se sont dégagées, l'huile s'épaissit brusquement et forme une masse gélatineuse claire. Des robinets à trois voies permettent à l'air de pénétrer dans les vases ou d'en sortir.

(*Brevet allem. Thomas-Henri Gray, à Londres.*)

Réactif sensible des alcalis caustiques.

W. Bachmeyer recommande le tannin comme réactif servant à déceler les alcalis caustiques. Ceux-ci, et surtout l'ammoniaque, produisent dans une solution de tannin une coloration rouge ou rouge foncé qui, au bout de quelque temps, passe en un vert sale. La réaction est tellement sensible que 1 partie d'alcali caustique ou d'ammoniaque peut encore être reconnue dans 1,000,000 de parties d'eau après un long repos.

(*Zeitschift analytische Chemie*, t. XX, p. 234.

Recherche des couleurs d'aniline dans le vin rouge à l'aide du micro-spectroscope de Browning,

Par H. Macagno.

Lorsqu'on dilue le vin rouge naturel par une addition de deux fois son volume d'eau et que l'on y ajoute un peu d'éther acétique, il ne se dissout que peu d'œnoline. Si l'on observe la couche surnageante avec le micro-spectroscope de Browning, on voit apparaître dans le spectre des raies incertaines, mais une absorption très-faible et nuageuse de la raie F se montre vers l'extrémité violet. Ce phénomène se produit sans préjudice de l'apparition des raies caractéristiques des couleurs d'aniline rouge et violette qui absorbent les raies de la partie complémentaire du spectre.

La fuchsine, la safranine et le violet de méthyle, qui sont employés ordinairement à la falsification des vins, se dissolvent très-facilement dans l'éther acétique. A l'examen spectroscopique de telles solutions, la présence des matières colorantes sus-mentionnées est décelée par des lignes caractéristiques déterminées apparaissant dans les diverses

parties du spectre. Par ce moyen, on peut découvrir très-rapidement des quantités extrêmement petites de ces matières colorantes.

(*Chemical News*, t. XLIII. p. 170, et *Chemiker Zeitung*, 1881, nº 18.)

Influence de l'usage prolongé du carbonate de soude sur la composition du sang.

Les animaux en expérimentation étaient des chiens. Ils reçurent pendant un temps prolongé (deux à six semaines) une nourriture à laquelle était mêlé un poids connu de carbonate de soude cristallisé (3 à 6 grammes). On analysa le sang de ces animaux pris à la carotide; l'analyse porta, d'une part, sur les cendres, et d'autre part sur les éléments solides et l'azote (albumine). Des résultats de ces analyses, on peut tirer les conclusions suivantes :

1º Par l'usage de hautes doses de soude, l'alcalinité des cendres du sang augmente;

2º La potasse n'est pas déplacée par la soude dans la cendre du sang;

3º La soude ne s'accumule pas dans le sang;

4º La proportion du fer n'est pas diminuée, ainsi que l'a déjà observé Nasse;

5º La proportion des éléments solides et de l'azote du sang n'est pas altérée au point de franchir les limites normales. (*Wien. Akad.*, 1881, p. 92.)

Sur la résorption de l'acide phénique et sa recherche dans les urines.

Par les professeurs CLOETTA et ED. SCHAER.

Nous empruntons au travail de ces auteurs les conclusions suivantes :

1º La seule méthode exacte pour découvrir l'acide phénique dans l'urine est la distillation, sous addition d'un peu de H^2SO^4, et l'essai consécutif du produit distillé, *a*, par l'eau bromée — formation de tribromure de phénol; *b*, par le procédé mercuro-nitrique, une partie du produit de la distillation est maintenue à l'ébullition pendant une à deux minutes avec le tiers de son volume d'une solution mercuro-nitrique à 10 ou 15 pour 100; après le refroidissement du mélange, on voit apparaître une coloration rouge de sang.

2º Les quantités d'acide phénique qui passent dans l'urine à la suite de l'usage intérieur ou extérieur sont très-variables et dépendent de plusieurs conditions qui ne sont pas encore connues. Ce qui est très remarquable, c'est que l'acide phénique, appliqué sur la peau intacte, est résorbé facilement et en quantité assez notable.

3º La recherche de l'acide phénique par la distillation dépend de la présence dans l'urine d'un acide minéral libre ($^1/_5$ à 5 pour 100). Sans une addition d'acide minéral, un même acide notablement chargé de phénol n'en donne pas par la distillation.

4º L'acide phénique semble exister dans l'urine, non à l'état de sel phénolsulfurique, mais sous forme d'un sel *phénylsulfurique*, facilement décomposable.

(*Archiv. der Pharmacie*, t. XV, p. 241.)

Sur l'hydrate de strychnine,

Par E. JAHNS.

Lorsqu'on ajoute AzH^3 à une solution étendue et froide d'un sel de strychnine, il se produit, au bout de quelques instants, un précipité de prismes longs et fins à quatre pans, qui semblent coupés à leurs extrémités par une surface plane perpendiculairement à leur axe.

Les cristaux étant débarrassés de la plus grande partie du liquide par le filtre et par la pression, une modification de la forme cristalline a lieu; les prismes se changent en octaèdres rhombiques. Cette modification est d'autant plus rapide que les cristaux encore humides sont plus fortement comprimés. Ces octaèdres sont inaltérables par la dessiccation; il sont anhydres.

Si, au lieu d'être froide, la solution du sel de strychnine est à la température de l'ébullition, on obtient, en la précipitant par l'ammoniaque, des cristaux inaltérables et ayant la forme de prismes à quatre faces, mais terminés par deux surfaces obliques. Ces prismes sont, en outre, plus gros et plus courts que les précédents. Après la dessiccation, pendant laquelle ils ne subissent aucun changement, ces cristaux sont anhydres.

La même forme cristalline peut être obtenue directement avec la solution froide, si, après la précipitation, on porte à l'ébullition la liqueur avec les cristaux.

Il faut conclure de ces expériences que la strychnine précipitée à froid se forme d'abord à l'état d'hydrate; mais bientôt elle perd de l'eau et l'on obtient l'alcaloïde à l'état de cristaux anhydres. L'instabilité de l'hydrate n'a pas permis de doser directement l'eau d'hydratation. *(Archiv der Pharmacie.)*

Préparation d'éther formique.

M. Henry Trimble indique le procédé suivant: 10 parties d'acide oxalique, 10 de glycérine et 1 d'eau sont chauffées à 100 ou 110° centigrades pendant douze heures dans un flacon muni d'un condenseur. Lorsque l'effervescence a cessé, on reverse dans le flacon le liquide parvenu dans le condenseur et qui, pour la plus grande partie, est composé d'eau. On ajoute au mélange 4 parties d'alcool et on maintient le tout, pendant quelques heures, à une température qui ne doit pas dépasser 50 degrés.

La distillation qui a lieu dans ces conditions est continuée jusqu'à ce que la température se soit élevée à 120 degrés. La liqueur qui passe forme deux couches. La supérieure est de l'éther; on la sépare, on la lave avec de l'eau renfermant un peu d'hydrate de sodium et on distille une seconde fois. *(American Journal of Pharmacy.)*

Conservation du sesquichlorure de fer.

Il est prescrit de conserver ce chlorure dans l'obscurité afin d'en empêcher la réduction. M. Mylius démontre que la réduction n'a pas lieu même à la lumière directe du soleil, car elle n'agit sur la liqueur qu'en présence de corps réducteurs tels que les matières organiques. Il n'est donc pas nécessaire d'employer des vases en verre noir pour conserver le sesquichlorure de fer. *(Pharm. Central Halle.)*

Combinaison de l'albumine avec le cuivre,

Par M. E. Harnack.

L'auteur a étudié de plus près les combinaisons du blanc d'œuf avec le cuivre en vue de déterminer la constitution de l'albumine. Il en existe deux : l'une avec 1.34 pour 100, l'autre avec 2.64 pour 100 de cuivre, c'est-à-dire deux fois plus que dans la première.

On ne connaît pas d'une manière exacte les conditions dans lesquelles ces deux combinaisons prennent naissance. On sait, d'une manière générale, que la première se produit lorsque, dans la solution que l'on précipite, l'albumine est en excès, tandis que la seconde s'obtient avec une solution où la proportion de cuivre est prépondérante. Le dosage du cuivre et l'analyse élémentaire, opérés sur les deux composés, conduisent l'auteur à donner à l'albumine la formule $C^{204}H^{322}Az^{52}O^{66}S^{2}$.

(Zeitschrift Physiol. Chem.)

Proportion de l'acide sulfurique dans la bière.

Certaines bières renferment de l'acide sulfurique, non-seulement à l'état combiné, mais aussi à l'état libre, en quantités qui ne sont pas négligeables. D'après Reisenbichler, le liquide avec lequel on aromatise la bière et qui est préparé avec du houblon soufré pourrait bien être légèrement souillé d'acide sulfurique. On considère cependant comme plus probable que l'acide sulfurique provient des substances employées pour la clarification, et surtout le bisulfate de chaux, dont l'usage est aujourd'hui si fréquent. (*Bierbrauer.*)

Solution de caoutchouc.

On indique le procédé suivant comme permettant d'obtenir une solution de caoutchouc bien limpide.

On introduit le caoutchouc découpé en morceaux dans un sachet de toile, que l'on noue et que l'on suspend au bouchon d'une bouteille de benzine de façon qu'il effleure la surface du liquide. On abandonne le tout pendant six ou huit jours au repos absolu. Pendant ce temps, la partie soluble du caoutchouc passe dans la benzine, environ 40 à 60 pour 100, tandis que le contenu du sachet se gonfle considérablement. La solution ainsi obtenue est limpide comme l'eau et un peu visqueuse; elle renferme 1.2 ou 1.5 pour 100 de caoutchouc. On la retire avec précaution du flacon. Le caoutchouc du sachet retient le quart ou le tiers de la benzine employée et peut servir à la préparation d'un vernis de caoutchouc ordinaire.

MM. Eder et Toth, les auteurs de ce procédé, ont, en outre, remarqué que lorsqu'on conserve une solution de caoutchouc-benzine dans des flacons à moitié remplis, elle se décompose sous l'action de la lumière; la liqueur épaisse devient très-fluide. Dans cet état, elle est impropre aux usages de la photographie. La solution s'altère aussi dans l'obscurité, mais au bout d'un temps trois fois plus long. La sensibilité à la lumière de la solution de caoutchouc n'avait pas encore été remarquée.

(*Photographische Correspondenz* et *Chemiker Zeitung.*)

Dosage des chlorures dans l'urine.

M. Salkowski exécute ce dosage de la manière suivante : On verse 10 centimètres cubes d'urine dans une petite cornue de 100 centimètres cubes. On ajoute de l'eau jusqu'à 60 centimètres cubes, on acidule avec de l'acide nitrique et on mélange la liqueur avec 15 centimètres cubes de solution d'argent (1 centimètre cube = 0.01 Na Cl). On agite vivement et on remplit la cornue jusqu'au trait. On mélange 80 centimètres cubes de la liqueur filtrée avec 5 centimètres cubes d'une solution, saturée à froid, de sulfate de fer et d'ammoniaque (exempt de chlore) et on dose l'argent par une solution de rhodanure d'ammoniaque. La disparition de la coloration rouge pendant qu'on agite indique la réaction finale. Exemple de calcul : 80 centimètres cubes de liqueur, réaction finale pour $6^{cc}.8$ de solution de rhodane; donc pour 100 centimètres cubes de liqueur (10 centimètres cubes d'urine), $\frac{6.8 \times 10}{8} = 8^{cc}.5$. 15 centimètres cubes de solution d'argent exigent 37.5 de solution de rhodane. Il est donc exigé 29 centimètres cubes de solution de rhodane au moins ou $11.^{cc}6$ de solution d'argent. ($37.5 : 15 = 29 : x$), ce qui correspond à 1.16 pour 100 Na Cl. (*Centralblatt der Med. Wissensch.*)

Recherche du silicium dans le fer et l'acier,

Par T.-M. Brown.

On introduit 1 gramme de fer ou d'acier dans un creuset et 25 centimètres cubes d'acide nitrique de 1.2. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute 25 ou 30 centimètres

cubes d'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide sur 3 parties d'eau) et l'on chauffe pour chasser entièrement l'acide nitrique.

Le résidu ayant été suffisamment refroidi, on ajoute de l'eau avec précaution et l'on chauffe le contenu du creuset jusqu'à la dissolution complète des cristaux. On filtre alors la solution aussi chaude que possible et on lave le résidu d'abord avec l'eau, puis avec 25 ou 30 centimètres cubes d'acide nitrique de 1.2 et finalement avec de l'eau chaude. Après dessiccation et grillage, on obtient du silicium blanc et grenu. (*Eng. Min. Journal.*)

Découpage du verre par l'étincelle électrique.

On se sert, à cet effet, d'une plaque rectangulaire en caoutchouc durci et noir ($0^m.18$ sur $1^m.12$) pour une batterie donnant des étincelles de 12 centimètres. La plaque est traversée par l'extrémité recourbée d'un fil de laiton, cette extrémité peut aussi être fixée à la plaque à l'aide d'une vis. Pour couper ou percer le verre, la plaque est placée de telle sorte que l'extrémité recourbée du fil de laiton qui la traverse soit dirigée en haut, tandis que le fil lui-même reste au-dessous. On réunit le fil à un pôle électrique; après avoir versé sur l'extrémité recourbée quelques gouttes d'huile d'olives, on pose dessus la lame de verre sur laquelle on veut agir, et l'on pose l'autre pôle sur le verre à travers lequel on fait ainsi passer des étincelles. En déplaçant lentement le verre sur la plaque de caoutchouc, on obtient une suite de petits trous suivant lesquels on peut briser le verre. L'huile d'olives a sans doute ici pour but d'isoler le fil métallique. (*Glashütte.*)

Application des peintures sur bois, papier, tissus, etc.

On applique d'abord sur la substance une couche de colle afin d'en faire disparaître les pores. En suite, on étend sur la surface une mince couche d'une pâte préparée avec 200 grammes de céruse et 50 grammes d'huile, et on laisse sécher une demi-heure. On recouvre l'objet avec de la poussière de coton qu'on laisse tomber à travers un tamis, on fait sécher pendant deux ou trois jours et on repasse avec une brosse en étoffe de coton. On applique ensuite une couche d'un mélange formé de 8 parties céruse, 1 partie vernis d'or, 1 partie essence de térébentine et 1 partie amidon. On place l'objet entre deux rouleaux de bois recouverts de caoutchouc pour répartir uniformément la masse superficielle, puis on frotte avec une brosse fine de chiendent pour redresser un peu les fibres de coton qui avaient été comprimées par les cylindres. Après un séchage de deux ou trois jours, on plonge la substance ainsi traitée dans un bain d'alcool et d'eau.

Le papier ou les autres matières fixent alors mieux la couleur, ils retiennent l'humidité, de sorte que les tons ne changent pas pendant le travail, et, enfin, dans la peinture à l'huile, il permettra aux couleurs de se fondre facilement.

Recherche de l'arsenic dans les couleurs de cuivre.

On reconnaît le cuivre à la coloration bleue de la solution dans l'ammoniaque étendue. En introduisant ensuite dans cette solution un cristal de nitrate d'argent, on le voit, en cas de présence d'arsenic, s'entourer d'un nuage jaune formé par de l'arsénite d'argent. Ce nuage disparaît par l'agitation avec un excès d'ammoniaque.

(*Drugg. circ.* XXIX, p. 215.)

Préparation de l'acide salicylique à l'aide de l'acide benzoïque.

Par E.-F. Smith.

En chauffant du benzoate de cuivre avec de l'eau, dans un tube fermé, pendant trois heures, à 180° centigrades, il se dépose beaucoup de sous-oxyde de cuivre. On dissout le contenu du tube dans l'acide chlorhydrique, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on chasse l'acide benzoïque encore existant par un courant de

vapeur d'eau, et on évapore la liqueur restante. Il se sépare alors de l'acide salicylique reconnaissable à son point de fusion de 156 degrés et à sa coloration caractéristique par le peroxyde de fer.

$$2\,Cu(C^7H^5O^2)^2 + 2\,H^2O = Cu^2O + 3\,C^7H^6O^2 + C^7H^6O^3$$

(*Ann. Chem. Journ.*, II, p. 338.)

Pouvoir réducteur du magnésium.

Un morceau de magnésium enflammé étant plongé dans un flacon plein d'acide carbonique continue à y brûler. L'acide carbonique est décomposé et le carbone, séparé sous forme de flocons noirs, se mêle à la magnésie qui se forme en même temps. La décomposition de l'acide carbonique peut être démontrée par ce moyen beaucoup plus facilement que par le passage du gaz sur du potassium ou du sodium.

(*Drugg. Circ.*, XXIV, p. 224.)

Recherches sur l'acide hypochlorique.

Par G. SCHACHERT et E. FURST.

Le point d'ébullition de l'acide hypochlorique est de 9°.9 centigrades, à la pression de 730^{mm}.9 de mercure. A cette température, il peut être distillé sans se décomposer, à la condition cependant de le préserver du contact des matières organiques. Le permanganate de potasse oxyde l'acide hypochlorique et le transforme en acide chlorique. D'après les quantités d'oxygène que l'on trouve, la réaction s'effectue selon l'équation suivante :

$$KMnO^4 + 3\,ClO^2 + H^2O = MnO^2 + KClO^3 + 2\,HClO^3$$

Quant à la constitution de l'acide hypochlorique, l'auteur est arrivé à cette conclusion, qu'à l'état gazeux, cet acide doit être une combinaison non saturée.

Par conséquent, il donne avec les autres combinaisons non saturées des produits additionnels, ou bien une oxydation énergique a lieu.

Mis en contact avec l'éthylène, il a fourni de l'acide monochloroacétique, qui, traité par le carbonate de calcium, passe à l'état de glycolate de chaux. La manière la plus simple d'expliquer cette réaction est de l'exprimer par l'équation suivante :

$$2\,ClO^2 + C^2H^4 = C^2H^2ClOCl + H^2O + O^2$$

(*Annalen der Chemie*, CCVI, p. 68.)

Alcoolacétomètre.

Par F. SALOMON.

Cet instrument est destiné à doser l'alcool dans le vinaigre pendant la fabrication. Sa construction est basée sur les principes suivants :

Un mélange d'acide acétique et d'eau a une densité supérieure à celle de l'eau pure. Lorsque la proportion de l'acide acétique est connue, on peut facilement obtenir la densité du mélange au moyen des tables. La densité d'un mélange d'alcool et d'eau est moindre que 1. Ici également on peut connaître la densité, lorsque la proportion d'alcool est donnée.

Supposons maintenant qu'on mêle ensemble de l'alcool étendu et du vinaigre d'un degré quelconque; s'il n'y a pas de contraction, la densité du mélange doit être exactement la moyenne des densités des deux éléments employés.

Des expériences ont établi qu'il ne se produit pas de contraction dans un mélange d'alcool étendu et de vinaigre, et que, l'hydrate acétique ayant été titré, on peut obtenir par le calcul la teneur en alcool d'après la densité du mélange.

Ainsi, par exemple, un mélange de volumes égaux d'un vinaigre de 13 pour 100 et d'un alcool de 4.8 pour 100 (volumes) contient 65 pour 100 d'hydrate acétique et 2.4 pour 100 en volumes d'alcool. La densité du mélange est 1.0054. Le vinaigre de 6.5 pour 100 a, d'après Oudemans, pour densité 1.0090; la densité de l'alcool de 2.4 est, d'après Gay-Lussac, 0.9964.

Mais la densité du mélange se compose de la somme des densités de l'alcool et du vinaigre diminuée de celle de l'eau; 1.009 — 0.9964 — 1 = 1.0054.

C'est sur ce fait qu'est fondé l'aréomètre très-simple construit par l'auteur. L'instrument donne les densités qui suffisent pour la pratique : de 0.9800 à 1.0200.

La densité 0.9800 forme le zéro de l'instrument; la densité 1.0200 est marquée 40 degrés. L'intervalle est divisé en 40 parties égales. Quand on a trouvé la proportion d'acide acétique, on lit la quantité d'alcool dans une table qui est jointe à l'instrument.

(*Répertoire der anal. Chemie*, t. I, p. 19.)

Dosage de la glycérine.

Par Th. Morawsky.

Chauffée avec un excès de bioxyde de plomb entre 120 et 150 degrés, la glycérine fournit la combinaison $C^3H^6O^3Pb$. Pour reconnaître la proportion de la glycérine dans son mélange avec l'eau, on procède de la manière suivante :

On pèse dans un creuset 50 à 60 grammes de bioxyde de plomb séché entre 130 et 150 degrés, puis on y ajoute 2 à 3 grammes de la glycérine à examiner et l'on sèche dans le dessiccateur pendant six heures, et ensuite à 100 degrés pendant une heure, et enfin à 120 degrés pendant deux heures. On prend la différence des poids du creuset avec le bioxyde de plomb et du même creuset augmenté de la glycérine et séché à 120 degrés. Cette différence, multipliée par 1.3429, donne la quantité de glycérine.

(*Journ. prakt. Chem.*)

Recherche de la glycérine dans la bière.

Par E. Clasnitzer.

L'auteur recommande le procédé suivant :

On chauffe au bain-marie 50 centimètres cubes de la bière à examiner, sur le plateau d'une balance tarée, avec des baguettes de verre. Dès que l'acide carbonique s'est dégagé, on ajoute 3 grammes environ de chaux éteinte, on évapore à consistance sirupeuse, on ajoute du marbre en poudre grossière, et l'on sèche en agitant jusqu'à ce que la masse devienne dure et sonore. On pèse de nouveau le plateau; on en réduit le contenu en poudre, dont une partie d'un poids connu est extraite avec 20 centimètres cubes d'alcool à 90 pour 100, dans l'appareil d'extraction, pendant quatre à six heures. L'extrait est, après le refroidissement, mélangé avec 25 centimètres cubes d'éther anhydre.

On laisse le précipité se déposer; on le fait passer à travers une petite cornue, on le lave avec un mélange d'éther et d'alcool (3 : 2). Après quoi on filtre et on évapore lentement dans une cornue inclinée, au bain-marie. La glycérine qui reste est séchée à 100 ou 110 degrés, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus que 2 milligrammes de son poids dans l'espace de deux heures. Le séchage dure de deux à quatre heures, au plus six heures.

Sur la solubilité de l'acide sulfureux dans l'acide sulfurique.

Par F. Dunn.

L'auteur a observé que, lorsque l'acide sulfureux se développe en présence de l'acide sulfurique, celui-ci en dissout des quantités inégales dans diverses expériences. Il s'agissait dès lors d'être fixé sur le degré de ce pouvoir absorbant. A cet effet, l'auteur intro-

duisit de l'acide sulfureux dans un tube renversé sur une cuve à mercure; puis, au moyen d'une pipette, il y fit arriver une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Le mercure s'éleva aussitôt dans le tube et s'arrêta dans une position fixe. Le volume gazeux fut réduit de 61^{cc}.5 à 27^{cc}.5; la quantité d'acide sulfurique employée était de 10 centimètres cubes. La pression finale du gaz ne fut que de 506 millimètres, ce qui donne 5.1 pour coefficient de solubilité de l'acide sulfureux dans l'acide sulfurique à 14 degrés et 760 millimètres.

Pour arriver à une plus grande précision, on détermina l'augmentation de poids que l'acide sulfurique pur de 1.4 subit à 15 degrés, lorsqu'il est traversé jusqu'à saturation par un courant d'acide sulfureux sec. Le coefficient d'absorption à 16 degrés et 760 fut alors trouvé de 28.14 à 28.86, c'est-à-dire cinq fois plus grand que dans la recherche approximative. Ceci prouve que l'acide sulfurique, même longtemps en contact avec l'acide sulfureux, n'en est pas saturé.

D'autres expériences enfin ont démontré que le degré de solubilité de l'acide sulfureux dans l'acide sulfurique dépend essentiellement de la température et de la concentration de ce dernier acide. (*Chemical News.*)

Calloxyline.

La recette suivante est indiquée par J. Bienert pour obtenir le matériel d'un excellent collodion. 4 parties en poids d'acide nitrique (poids spécifique de 1.40 à 1.42) et 5 parties d'acide sulfurique (poids spécifique 1.80-1.83) sont mélangées ensemble; après quoi, on y introduit 6 pour 100 environ d'ouate hygroscopique, ou bien autant de papier de soie qu'on peut y faire pénétrer sans exercer une forte pression.

(*Pharm. Zeitschr. für Russland.*)

Réaction de l'acide gallique.

D'après Dudley, le picrate d'ammoniaque produit dans une solution d'acide gallique une coloration d'abord rouge et qui, au bout de quelques secondes, passe en un beau vert. Les acides pyrogallique et tannique donnent également une coloration rouge, mais celle-ci est permanente.

Les dissolvants du copal.

Par A. Vogel.

La densité variable du copal du commerce, qui avait été remarquée par Berzélius, permet de prévoir que les diverses sortes de copal se comporteront d'une manière différente avec les agents chimiques.

Les vapeurs alcooliques soit pures, soit mélangées de camphre, ne dissolvent pas toutes les sortes de copal. L'addition fractionnée d'alcool agit intégralement.

Le copal réduit en une masse sirupeuse par l'éther est dissous par l'alcool chaud ajouté lentement. Si l'on verse de l'alcool froid et en une seule fois, le copal dissous se caille et ne se redissout plus dans un excès d'alcool. Les copals plus riches en oxygène ne sont pas toujours plus solubles. Si la solubilité augmente lorsque le copal est fondu, cela paraît tenir à la volatilisation de certains produits oxygénés ayant pour conséquence un changement moléculaire. La présence de substances agissant mécaniquement n'augmente que faiblement la solubilité du copal. Au contraire, en le broyant avec des morceaux de spath fluor ou de sulfure d'antimoine, dans la proportion de 1 : 7, on augmente sensiblement sa solubilité, parce que, broyé avec des corps plus durs que lui, le copal est réduit en particules beaucoup plus ténues, et, par suite, beaucoup plus accessibles à l'action du dissolvant.

Un excellent dissolvant du copal, c'est l'alcool amylique. Chauffé avec cet alcool, il fond rapidement, et, à l'ébullition, se dissout d'une manière complète. Le liquide clair, étalé sur des plaques de verre, forme une couche de vernis transparent et presque incolore.

L'alcool absolu précipite partiellement cette solution. Une nouvelle addition d'alcool amylique lui rend sa limpidité. L'alcool absolu dissout mieux le copal, lorsqu'on le mélange avec de l'alcool amylique ou de l'hydrate de chloral, qui agit de la même manière. Le chloroforme se comporte comme l'alcool absolu.

(*Bayr. Gewerbeblatt* et *Chemische Industrie.*)

Procédés pour découvrir le sucre d'amidon mélangé au sucre de canne.

Par P. Casamajor.

I. — L'alcool méthylique, d'une densité de 1.14 environ, dissout son poids de sucre de canne, y compris les impuretés qui généralement l'accompagnent. Cet alcool ne dissout au contraire qu'une quantité beaucoup plus petite de glucose du commerce.

Se basant sur ce fait, l'auteur se sert d'une solution saturée de sucre d'amidon dans l'alcool méthylique, pour reconnaître la présence de ce sucre dans le sucre de canne.

Au bout de quelques minutes le sucre de cannes est dissous, tandis qu'on retrouve de petits morceaux de sucre d'amidon restés à l'état insoluble, et dont on peut déterminer la quantité en les pesant. A cet effet, on le sépare par le filtre, et on le lave avec de l'alcool méthylique à 98 : 5 pour 100.

II. — On sature l'alcool méthylique avec du sucre d'amidon, à 50 degrés. L'alcool éthylique convient moins bien, parce qu'il dissout moins facilement les gommes dans le sucre mou, qui est généralement falsifié avec de la glucose.

Pour exécuter l'essai, on dessèche parfaitement le sucre suspect. On l'agite ensuite, pendant deux minutes, avec la solution méthylalcoolique saturée de sucre d'amidon. On laisse reposer, et on lave le résidu avec une nouvelle quantité de la solution. L'existence du sucre d'amidon se reconnaît à l'apparition de flocons calcaires blancs.

(*Chemical News*, t. 42, p. 326.)

NÉCROLOGIE

La science agricole vient de perdre un de ses représentants les plus distingués, M. Adolphe Bobierre, décédé à l'âge de cinquante-huit ans. M. Bobierre, né à Paris, vint s'établir à Nantes vers 1846 et il y installa, avec le succès que l'on connaît, le contrôle des engrais.

Professeur de chimie éloquent, vulgarisateur habile, doué d'un grand savoir, il rendit de véritables services à l'agriculture de l'Ouest, et consacra tous ses efforts à lutter contre l'ignorance et la routine. Il contribua beaucoup à la moralisation du commerce du noir animal, objet à cette époque de fraudes sans scrupule. Ses travaux nombreux et variés lui avaient fait parcourir une brillante carrière scientifique trop tôt interrompue.

(*Journal des fabricants de sucre.*)

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

21728 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

479e Livraison. NOVEMBRE Année 1881

SOMMAIRE

ÉTUDES SUR LES ALCALOIDES

TRADUIT ET ANNOTÉ PAR M. DE BECHI

(Suite et fin. — Voir *Moniteur scientifique*, numéro d'octobre).

NOTES ET ADDITIONS (*a*).

Par M. G. de Bechi.

NOTE 1. — **Sur la constitution de quelques alcaloïdes.**

(Voir 1re partie. — Généralités, numéro de septembre, page 803 et suiv.).

D'après Krakau et Wischnegradsky (1), on peut exprimer la constitution de certains alcaloïdes par les formules suivantes :

```
      H^2                 H                 CH(OH)
      |                   C                  / \
      C                  / \              H^2C   NH
     / \              H^2C   N             |     |
  H^2C   NH            |     |            H^2C   CH^2
   |     |            H^2C  CH^2            \   /
  H^2C   CH^2           \   /                CH
    \   /                CH                  |
     CH                  |                  C^3H^5
     |                  C^3H^5             Tropine.
    C^3H^5             Tropidine.
   Coniine.
```

```
      H^2                H^2
      C                  C
     / \                / \
   HC   CH  —  CH           CH
   ||   |      |            ||
   N    CH^2   HC           N
    \  /         \\        /
    CH^2              C
                      H
              Nicotine.
```

La formation d'un acide pyridino-monocarbonique par l'oxydation de la nicotine semble indiquer toutefois la présence d'une chaîne latérale grasse, et la formule suivante, pour la nicotine, semble devoir être préférée :

```
      CH — N — C^2H^5
     /  \ / \
   HC     N
   ||     |
   HC     CH
     \   //
       C
       |
      C^3H^5
```

(*a*) Depuis la publication du Mémoire de M. Kœnigs, il a paru une foule de travaux importants sur les alcaloïdes. Le traducteur s'est efforcé de mettre le Mémoire original au courant de ces nouveaux travaux, du moins des plus importants. Il exprime ici toute sa reconnaissance à l'auteur même, M. Kœnigs, qui a bien voulu le seconder dans ce travail, par l'indication des sources et autres communications qu'on trouvera dans les pages suivantes. G. de Bechi.

Une preuve de la probabilité de la formule de structure de la coniine indiquée plus haut semble être fournie par le fait que cette base donne, par oxydation, des quantités notables d'un acide qui paraît être un dérivé carboxylé de la pyridine ; il donne, en effet, de la pyridine par distillation avec la chaux.

D'après Wischnegradsky, toutes les aldéhydes ammoniaques condensées sont des dérivés pyridiques. Ainsi, l'oxytrialdine de Schiff correspond à la formule :

```
      NH
     /  \
   HC    CH(OH)
   ||    |
   HC    CH — CH³
     \  /
      C
      H²
```

Quant à l'isoconiine de Schiff, qui est une base tertiaire, sa formation peut s'expliquer d'après l'équation suivante :

```
                            H --CH²
                           /      \
                       OH          CH²
CH³—CH²—CH²—CH                     |      =NH³+ 2H²O
                       NH²         CH²
                                  /
                       H-N-----CH
                         |      |
                         H     OH

                                   CH²
                                  /  \
 + CH³ — CH² — CH² — CH          CH²
                     |           |
                     N           CH²
                      \\        /
                           CH
```

La base de Butlerow et Wischnegradsky (4) représente probablement une quinoline dont 1 H est remplacé par l'oxhydryle et la structure de la quinine peut être exprimée par la formule :

```
                 H     H
                 C     C
               //  \ | / \\
            HC     C      C — CH³
            |      ||     |
      (OH)HC       C      CH
            \    /   \  //
               N       CH
              /
C⁷H¹⁰N — C²H⁴ — CO
```

Pour opérer une synthèse de la quinine, il faudrait probablement partir d'une base hydroquinolique.

Finalement, en traitant la cinchonine par l'hydrate de potassium en présence d'oxyde de cuivre, on obtient de la quinoline pure sans trace de lépidine.

NOTE 2. — **Sur la transformation de la morphine en codéine et bases homologues** (2).

Nous avons vu (page 805) que la codéine doit être envisagée comme de la méthylmorphine. M. Grimaux a opéré la transformation de la morphine en codéine, en chauffant une solution alcoolique de 1 molécule de morphine avec 1 molécule NaOH et 2 molécules

de CH^3I; la réaction est assez vive et est terminée au bout de peu de temps. L'excès d'iodure de méthyle employé a pour but de donner un meilleur rendement. Le produit obtenu est de tout point identique avec la codéine naturelle.

L'iodure d'éthyle donne l'éther éthylique de la morphine $C^{19}H^{23}NO^3$ qui cristallise avec 1 molécule d'eau en lamelles dures et brillantes, se dissout dans 35-40 parties d'eau bouillante. Elle fond à 83 degrés et se solidifie par le refroidissement en une masse vitreuse. L'auteur nomme ces éthers de la morphine, en général, codéines. La codéine se nomme alors codométhyline, l'éthylmorphine, codoéthyline, etc. La codoéthyline est vénéneuse à petites doses; c'est un agent convulsif.

NOTE 3. — **Sur la tropine** (3).

(Voir page 807.)

Merling a étudié quelques dérivés de la tropine; ces recherches n'étant pas encore terminées, nous n'en donnons qu'une courte analyse.

L'iodure de méthyle se combine énergiquement à la tropine en donnant de l'iodure de méthyltropine $C^8H^{15}NO.CH^3I$; l'impossibilité de fixer encore un iodure alcoolique sur la tropine démontre sa nature de base tertiaire.

Traité par l'oxyde d'argent, l'iodure mentionné fournit de la méthyltropine qui distille à 240-245 degrés sous forme d'une huile épaisse non cristallisable. La méthyltropine $C^8H^{14}(CH^3)NO$ possède une odeur narcotique; elle se décompose partiellement par la distillation avec formation de triméthylamine et de petites quantités d'une huile à odeur de menthe.

L'action de l'iodure de méthyle sur la méthyltropine est également fort énergique; il se forme dans ces conditions de l'iodure de diméthyltropine $C^8H^{14}(CH^3)NOCH^3I$, qui, traité par l'oxyde d'argent, fournit l'hydrate ammonique correspondant :

Cet hydrate $C^8H^{14}(CH^3)NO.CH^3.OH$, chauffé, se décompose en triméthylamine et en une huile à odeur de menthe insoluble dans les acides, se combinant au brome (doubles liaisons).

Ces réactions sont analogues à celles observées par Hofmann dans ses beaux travaux sur la pipéridine et la coniine dont nous donnons plus loin l'analyse. Merling pense que la tropine n'est pas un dérivé de la pyridine, comme Krakau semble l'admettre. (Voir la Note précédente.) Il envisage plutôt la tropine comme possédant la constitution :

$$N\left\{\begin{array}{l}C^6H^9O\\CH^3\\CH^3\end{array}\right.$$

Les diverses réactions sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}C^6H^8O\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}NOH}_{\text{Hydrate de méthyltropylammonium}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}C^6H^8(CH^3)O\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}N}_{\text{Méthyltropine.}} + H^2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}C^6H^8(CH^3)O\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}N}_{\text{Méthyltropine.}} = \underbrace{\left.\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}N}_{\text{Triméthylamine.}} + C^6H^8O\ (?)$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}C^6H^8(CH^3)O\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}NOH}_{\text{Hydrate de diméthlpropylammonium.}} = \underbrace{\left.\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}N}_{\text{Triméthylamine.}} + \underbrace{C^6H^7(CH^3)O\ (?)}_{\text{Corps non saturé.}} + H^2O$$

Sur les acides dérivés de l'atropine (5).

(Voir page 810 et suiv.)

Nous donnons ici en extrait les nouvelles recherches de M. Fittig et de ses collaborateurs sur les acides isatropique, atrolactique, phénylactique et atroglycérique (1).

La transformation de l'acide atropique en acide isatropique (6) peut s'effectuer le mieux de la manière suivante :

On chauffe lentement l'acide atropique en vase clos à 140 degrés, puis graduellement à 160 degrés, pendant vingt-quatre à trente-six heures; la masse est chauffée légèrement avec un peu d'alcool ou d'acide acétique, et, après refroidissement, on décante la solution qui est fortement colorée. Le résidu, qui forme une masse cristalline presque incolore, est cristallisé pour séparer deux isomères qui se forment pendant la transformation.

L'acide α-isatropique $C^{18}H^{16}O^{4}$ cristallise le premier en croûtes blanches; il fond à 237-237°.5, est très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique. Les sels de calcium et de baryum sont presque insolubles dans l'eau. L'éther éthylique obtenu en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers la solution alcoolique de l'acide, reste sous forme d'un sirop par évaporation de l'alcool; lavé au carbonate de sodium, il devient solide et cristallise dans l'alcool absolu en petits cristaux blancs, qui fondent à 180-181 degrés.

L'acide β-isatropique cristallise quelquefois en cristaux transparents mêlés aux croûtes de l'acide α, dont on ne peut le séparer que mécaniquement; il fond à 206 degrés, se colore à 220-235 en brun, et redevient solide en se transformant dans la modification α. L'éther β-éthylique ne cristallise pas.

Les deux acides oxydés au moyen de l'acide chromique donnent de l'acide carbonique, de l'anthraquinone et de l'acide o-benzoylbenzoïque.

En chauffant l'acide α au-dessus de son point de fusion, il y a lieu à un dégagement tumultueux de gaz, et il distille un liquide épais qui contient un hydrocarbure, l'atronol; un acide monobasique, l'acide atronique, les acides α et β-isatropique et un nouvel acide non isolé.

L'acide atronique $C^{17}H^{14}O^{2}$ cristallise dans l'acide acétique ou l'alcool en prismes transparents qui fondent à 164 degrés; son sel de baryum est assez soluble dans l'eau chaude. Sa formation semble avoir lieu d'après l'équation :

$$C^{18}H^{16}O^{4} = C^{17}H^{14}O^{2} + H^{2}O + CO$$

L'*atronol* $C^{16}H^{14}$ est une huile incolore, douée d'une odeur faible, mais agréable; il bout à 325-326 degrés et devient épais à — 18 degrés, sans toutefois cristalliser. L'acide nitrique donne un dérivé nitré huileux, l'acide sulfurique un acide sulfoconjugué. Oxydé au mélange chromique, l'atronol donne de l'acide orthobenzoylbenzoïque.

L'action de l'acide sulfurique sur les acides isatropiques est différente, suivant la température à laquelle on soumet le mélange :

(*a*) En chauffant l'acide avec 8-10 parties $H^{2}SO^{4}$, à 40 ou 45 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxyde de carbone, il se forme de l'*acide isatronique* $C^{17}H^{14}O^{2}$, qui se présente en lamelles nacrées, fondant à 156-157 degrés, presque insolubles dans l'eau. Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'acide isatronique se décompose en acide carbonique et en un hydrocarbure qui semble identique avec l'atronol.

(*b*) Si, après que tout dégagement gazeux a cessé, on chauffe le mélange d'acide sulfurique et d'acide isatropique lentement de 45 degrés jusqu'à 90 degrés, il se dégage de nouveau du gaz et il se forme un autre acide, l'acide atronylène-sulfureux $C^{16}H^{11}SO^{3}H$, que l'on peut envisager comme le dérivé sulfoconjugué d'un hydrocarbure, l'atronylène $C^{16}H^{12}$. Cet acide cristallise en grands prismes brillants et fond à 258 degrés en se décomposant; ses solutions salines se troublent à la lumière et déposent un précipité

blanc amorphe, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 193 degrés. Ce corps présente la composition de l'atroninesulfone $C^{16}H^{10}SO^2$.

Pour expliquer la constitution de tous ces produits, Fittig part du fait que, par oxydation, on obtient de l'acide benzoylbenzoïque $C^6H^5 - CO - C^6H^4 - COOH$ qui contient le groupement particulier :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \diagup C \\ \quad\quad \diagdown C \\ C^6H^5 \diagup \end{array}$$

qu'on doit retrouver dans l'acide isatropique.

Fittig donne alors les formules suivantes qui expriment probablement la constitution des produits obtenus de l'acide atropique :

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ C^6H^5 - C = CH^2 \\ C^6H^5 - C = CH^2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} COOH \\ C^6H^5 \diagdown \; | \\ \; C - CH^2 \\ C^6H^4 \diagup \; \diagdown CH - CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

2 molécules d'acide atropique. — Acide isatropique.

$$\begin{array}{c} COOH \\ C^6H^5 \diagdown | \\ C - CH \\ C^6H^4 \diagup \quad \| \\ CH^2 - CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown CH - CH \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ C^6H^4 \diagup CH - CH \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown CH - CH \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ C^6H^4 \diagup CH^2 - CH \end{array}$$

Acides atronique et isatronique. — Atronol.

L'atronylène aurait la constitution correspondante à une de ces deux formules :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown CH - CH \\ \quad\quad | \quad\quad \| \\ C^6H^4 \diagup CH - CH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} \quad CH \diagdown \\ C^6H^4 \diagup \quad CH \quad C^6H^4 \\ \quad \diagdown \quad \| \\ \quad\quad CH \\ \quad CH \diagup \end{array}$$

$C^{16}H^{12}$

D'autres recherches de M. Kast portent sur les acides atrolactique, phényllactique et atroglycérique. Les deux premiers sont seulement isomères, non identiques. On prépare l'acide atrolactique $C^9H^{10}O^3 + {}^1/_2H^2O$, en abandonnant pendant vingt-quatre heures de l'acide atropique pulvérisé avec de l'acide bromhydrique saturé à 0 degré; la masse cristalline est dissoute dans un peu plus que la quantité théorique de carbonate de sodium et précipitée par l'acide chlorhydrique; par extraction à l'éther, on obtient l'acide qu'on fait cristalliser dans l'eau.

L'acide atrolactique n'est pas altéré par ébullition avec l'eau de baryte, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'acide phénylactique donne du cinnamate de baryum.

D'après Kast, les formules de constitution des trois isomères sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} \quad\quad \diagup OH \\ CH - C^6H^5 \\ \quad\quad \diagdown CH^2 - CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad\quad \diagup CH^2OH \\ CH - C^6H^5 \\ \quad\quad \diagdown CO^2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad \diagup C^6H^5 \\ HO - C - CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown CO^2H \end{array}$$

Acide phényllactique. — Acide tropique. — Acide atrolactique.

$C^9H^{10}O^3$

Traité par l'acide bromhydrique saturé à 0 degré, l'acide atrolactique se transforme facilement, à la température ordinaire, en acide bromohydratropique.

L'acide bibromohydratropique, produit d'addition de l'acide atropique, traité à l'ébullition par la soude et son carbonate, donne lieu à deux réactions différentes, suivant les conditions de l'expérience.

En n'employant pas d'excès d'alcali (3 molécules pour 1 molécule d'acide), on obtient surtout de l'acétophénone et de l'acide carbonique; mais un excès d'alcali produit surtout de l'acide atroglycérique $C^9H^{10}O^4$. On prépare ce dernier corps en abandonnant au repos pendant vingt-quatre heures 1 partie d'acide, 2 parties de carbonate de sodium, 10 parties d'eau. On enlève la petite quantité d'acétophénone formée au moyen d'un courant de vapeur d'eau; on met l'acide en liberté au moyen d'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther. L'acide ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'eau. Il est soluble dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, et fond à 146 degrés. Sa constitution est exprimée par la formule :

$$C^6H^5 - C \begin{cases} OH \\ CH^2OH \\ CO - OH \end{cases}$$

c'est donc un isomère de l'acide phénylglycérique.

De nouveaux travaux très-importants ont paru sur l'acide tropique et ses dérivés.

Sa synthèse totale a été d'abord effectuée par Ladenburg et Rügheimer (7), de la manière suivante :

Les auteurs partent de l'acétophénone, qui, traitée par le PCl^5, donne la bichloroéthylbenzine :

$$C^6H^5 - CO - CH^3 + PCl^5 = POCl^3 + C^6H^5 - CCl^2 - CH^3$$

On opère à froid, avec un peu moins que la quantité théorique de PCl^5; en opérant à chaud, on obtient surtout, d'après Friedel, du monochlorostyrol. Le produit, traité à l'eau, est abandonné au repos avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, pendant quarante-huit heures, et l'alcool éliminé par distillation au bain-marie; le résidu est fait bouillir pendant huit heures avec un grand excès d'une solution de baryte caustique; le liquide filtré est acidifié avec de l'HCl. Après refroidissement, il se sépare un liquide huileux que l'on sépare par filtration; le liquide, filtré, est extrait à l'éther, et l'acide obtenu purifié au moyen du sel de sodium; on le cristallise finalement dans la ligroïne bouillant au-dessus de 100 degrés.

Le corps ainsi obtenu est soluble dans l'eau, surtout à chaud; il fond à 59°.5-62 degrés; sa formule correspond à celle d'un acide éthylatrolactique; il s'est formé d'après l'équation :

$$C^6H^5 - CCl^2 - CH^3 + KCN + C^2H^5 - OH = C^6H^5 - C \begin{cases} CH^3 \\ CN \\ OC^2H^5 \end{cases} + KCl + HCl$$

$$2\left(C^6H^5 - C \begin{cases} CH^3 \\ CN \\ OC^2H^5 \end{cases} \right) + Ba \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + 2H^2O = \left(C^6H^5 - C \begin{cases} CH^3 \\ COO \\ OC^2H^5 \end{cases} \right)^2 Ba + 2NH^3$$

Cet acide éthylatrolactique, traité par un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, donne avec la plus grande facilité l'acide atropique; il suffit de chauffer 1 partie d'acide avec 50 parties d'HCl concentré (3 parties HCl 1.19 et 1 partie H^2O) lentement à l'ébullition, jusqu'à ce que tout se dissolve. Par le refroidissement, l'acide atropique formé se dépose sous forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier.

On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool étendu. Comme l'acide atropique est susceptible de fixer de l'acide hypochloreux en donnant un produit qui, par réduction, fournit l'acide tropique, la synthèse de ce dernier est effectuée.

Une autre synthèse de l'acide tropique a été effectuée par Spiegel (8). En employant l'acide cyanhydrique à l'état naissant, il a réussi à le fixer sur l'acétophénone et à obtenir ainsi la cyanydrine :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - OH$$

On opère de la manière suivante :

On humecte 1 molécule de cyanure de potassium avec un peu d'eau, on y ajoute 1 molécule d'acétophénone, et ensuite, en agitant et refroidissant avec soin peu à peu 1 molécule d'acide chlorhydrique fumant; il se forme une huile brune, qu'on décante de la masse saline et qui constitue la cyanhydrine impure.

Cette cyanhydrine, traitée par l'acide chlorhydrique fumant à 130 degrés, est saponifiée, en même temps que l'hydroxyle est remplacé par le chlore, et on obtient l'acide chlorhydratropique :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - Cl$$

en prismes incolores, brillants, qui fondent à 88-89 degrés.

Traité à l'ébullition par la soude caustique, il se forme, avec élimination d'acide chlorhydrique, de l'acide atropique sous forme de lamelles :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - Cl \ + \ 2NaOH \ = \ NaCl \ + \ C^6H^5 - \underbrace{\underset{\displaystyle COONa}{\overset{\displaystyle CH^2}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}}}_{\text{Sel de Na de l'acide atropique.}} + 2H^2O$$

fondant à 106-107 degrés.

L'acide chlorhydratropique, chauffé en vase clos à 120-130 degrés avec un léger excès d'une solution étendue de carbonate de sodium, donne nettement l'acide tropique : pour lequel on déduit la formule :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - OH$$

Toutefois, cette formule semble peu probable ; c'est plutôt celle qui correspond à l'acide atrolactique, tandis que l'acide tropique a pour constitution :

$$C^6H^5 - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH^2OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}H$$

Dans la synthèse de Spiegel, on a affaire à des transpositions moléculaires, et, du reste, les nouvelles recherches de Kraut et Merling (9), et de Rügheimer (10), parlent également contre la formule de Fittig que lui-même semble avoir du reste abandonnée (voir le travail de Kast, p. 999).

Dernièrement, Spiegel a effectué directement la synthèse de l'acide atrolactique au moyen de l'acétophénone (*Moniteur scientifique*, 1881, p. 846), en se plaçant dans des conditions propres à éviter toute transposition moléculaire.

Une autre preuve de la constitution admise pour l'acide atrolactique a été fournie par Bœttinger. Par condensation de l'acide bibromopyroracémique $CHBr^2.CO.CO^2H$ avec la benzine et l'acide sulfurique, il a obtenu l'acide bibromoatrolactique, et, par réduction de ce dernier au moyen de l'amalgame de sodium, l'acide atrolactique qui ne peut donc avoir pour constitution que celle exprimée par la formule :

$$C^6H^5C \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ CO^2H \end{cases}$$

NOTE 5. — **Sur la caféine et la théobromine.**

(Voir page 814.)

La caféine et la théobromine ont été étudiées par MM. E. Fischer, Maly et Hinteregger (11). Fischer a cherché à décomposer en plusieurs phases le phénomène compliqué de la transformation de la caféine en tétraméthylalloxantine.

En partant de la bromocaféine $C^8H^9BrN^4O^2$, on arrive facilement à y remplacer le brome par de l'oxhydryle, l'amide, etc.....

En chauffant, par exemple, la bromocaféine en tube clos avec de l'ammoniaque alcoolique, à une température de 130 degrés, l'amidocaféine formée se sépare complètement en fines aiguilles par refroidissement des tubes. Elle correspond à la formule $C^8H^9N^4O^2NH^2$, fond et distille sans décomposition et est très-difficilement soluble dans l'eau et l'alcool. L'acide chlorhydrique concentré la dissout, mais le sel formé est décomposé par addition d'eau et la base se précipite.

Chauffée à l'ébullition avec la potasse alcoolique, la bromocaféine se change en éthoxylcaféine $C^8H^9N^4O^2(OC^2H^5)$, qui forme des cristaux incolores, fondant à 140 degrés, facilement solubles dans l'alcool chaud, difficilement dans l'eau et l'éther. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique à froid sans décomposition.

En chauffant la solution chlorhydrique d'éthoxylcaféine, il se dégage brusquement de grandes quantités de chlorure d'éthyle, et, après peu de temps, il se sépare de fines aiguilles d'oxycaféine $C^8H^9N^4O^2(OH)$. Ce corps fond vers 350 degrés et distille en partie sans décomposition.

L'oxycaféine se différencie de la caféine, surtout par sa nature franchement acide; elle se dissout facilement dans les alcalis et donne des sels bien définis.

Elle est très-facilement attaquée par les agents oxydants. Traitée par le brome absolument sec, il se forme un produit d'addition assez instable, qui, traité par l'alcool, donne une substance non bromée qui semble s'être formée d'après la réaction suivante :

$$C^8H^9N^4O^2.OH.Br^2 + 2C^2H^5OH = 2HBr + C^8H^9N^4O^2.OH(OC^2H^5)^2$$

c'est-à-dire par addition de deux groupes éthoxyles à l'oxycaféine.

La diéthoxyloxycaféine forme de beaux prismes incolores facilement solubles dans l'alcool chaud qui fondent à 195-205 degrés en se décomposant avec dégagement de vapeurs à odeur piquante. L'alcool méthylique donne avec le produit d'addition bromé le composé méthylique correspondant $C^8H^9N^4O^2.OH(OCH^3)^2$ beaucoup plus soluble que le composé éthylique.

La diméthoxyloxycaféine fond à 178-179 degrés et se décompose à une température plus élevée.

Le dérivé méthylique ou éthylique, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, est facilement décomposé. A côté d'alcool et de méthylamine, il se forme, comme produit principal, un corps $C^7H^7N^3O^5$, que l'auteur nomme apocaféine :

$$C^8H^9N^4O^2.OH.(OC^2H^5)^2 + 2H^2O = C^7H^7N^3O^5 + CH^3NH^2 + 2C^2H^5OH$$
$$C^8H^9N^4O^2.OH.(OCH^3)^2 + 2H^2O = C^7H^7N^3O^5 + CH^3NH^2 + 2CH^3OH$$

L'apocaféine cristallise en prismes incolores, fondant à 147-148 degrés, facilement solubles dans l'eau chaude, l'alcool et le chloroforme. Les bases énergiques décomposent complètement l'apocaféine.

Soumise à l'ébullition avec de l'eau pure, il se dégage une grande quantité d'acide carbonique et on obtient des cristaux incolores d'un nouveau corps, l'*hypocaféine*, qui a pour formule : $C^6H^7N^3O^3$.

Tout récemment (12), Fischer a indiqué une méthode beaucoup plus commode pour préparer l'hypocaféine. La manière d'opérer est la suivante :

On suspend 10 parties d'oxycaféine dans 50 parties d'alcool absolu et on ajoute 12 à 15 parties de brome, en refroidissant fortement. Il se sépare après peu de temps des cristaux de diéthoxyloxycaféine, qu'on filtre et lave à l'alcool jusqu'à décoloration.

Le produit ainsi obtenu est saponifié en le chauffant au bain-marie avec son poids d'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à consistance sirupeuse ; on traite à l'eau tiède, filtre de l'apocaféine formée que l'on soumet à l'ébullition avec 5 parties d'eau jusqu'à cessation de dégagement d'acide carbonique.

Par le refroidissement, la majeure partie de l'hypocaféine formée cristallise. On achève la purification en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante. L'eau-mère d'où s'est déposée la première fois l'apocaféine contient un acide particulier qui sera décrit plus loin sous le nom d'*acide cafurique*.

L'hypocaféine fond à 181 degrés ; elle possède des propriétés acides. Ses sels ont une composition assez compliquée. Elle résiste remarquablement bien aux agents réducteurs et aux agents oxydants tels que : acides iodhydrique, nitrique fumant, chromique, permanganique, etc..... En revanche, les bases énergiques l'attaquent avec la plus grande facilité ; la décomposition a lieu en deux phases. Il se dégage d'abord de l'acide carbonique et il se forme un corps que l'auteur nomme *cafoline* et qui répond à la formule $C^5H^9N^3O^2$;

$$\underbrace{C^6H^7N^3O^3}_{\text{Hypocaféine.}} + H^2O = CO^2 + \underbrace{C^5H^9N^3O^2}_{\text{Cafoline.}}$$

Cafoline. — Ce corps se forme en chauffant légèrement l'hypocaféine avec un excès d'eau de baryte, ou avec de l'eau à 150 degrés. La meilleure manière de le préparer consiste toutefois à chauffer au bain-marie, pendant deux heures, l'hypocaféine avec une solution concentrée d'acétate basique de plomb. Il se forme un précipité de carbonate de plomb ; on filtre, précipite le plomb du liquide filtré au moyen de l'hydrogène sulfuré et on évapore à sec. La masse cristalline restante est cristallisée dans l'alcool chaud. Finalement, on purifie le produit par cristallisation dans l'eau chaude. La cafoline forme de longs prismes fondant à 194-196 degrés ; elle se décompose lorsqu'on la chauffe plus fortement, en dégageant des vapeurs à odeur piquante.

La cafoline ne résiste pas aux acides ; l'acide chlorhydrique la décompose complètement à 100 degrés, avec formation de NH^3 et de méthylamine. L'acide nitreux la détruit aussi complètement avec un dégagement gazeux abondant. Soumise à l'ébullition avec l'eau de baryte concentrée, elle est lentement scindée en ammoniaque, méthylamine, acides carbonique et oxalique ; il se forme en outre une petite quantité d'un acide qui est peut-être de l'acide mesoxalique.

Réduction de la cafoline. — En chauffant la cafoline avec de l'acide iodhydrique concentré additionné d'iodure de phosphonium au bain-marie, on obtient 50 pour 100 de monométhylurée pure.

Oxydation de la cafoline. — Oxydée au mélange chromique à l'ébullition (1 partie de cafoline, 1 partie $K^2Cr^2O^7$, 1p.4 H^2SO^4, 10 parties H^2O), la cafoline donne 40 pour 100 de son poids de cholestrophane.

Ces phénomènes, sans permettre d'établir la constitution de la cafoline, semblent toutefois prouver qu'elle renferme le groupement atomique suivant :

```
          |
          C — N — CH³
          |
   >N  —  C — N — CH³
          |
```

Acide cafurique. — Cet acide soluble se forme dans la préparation de l'hypocaféine et se trouve dans l'eau-mère. Pour l'isoler, on évapore celle-ci à sec et on extrait le résidu à

l'eau glacée qui laisse l'hypocaféine; le liquide filtré est évaporé à sec et le résidu cristallisé dans l'alcool chaud. L'acide cafurique $C^9H^9N^3O^4$ cristallise en magnifiques tables brillantes, efflorescentes, qui fondent à 210-220 degrés en se décomposant et en écumant fortement. L'acide cafurique est facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool froid; c'est un acide faible dont le sel de baryum soluble est déjà décomposé par l'acide carbouique. Le sel d'argent $C^6H^8N^3O^4Ag$ est inaltérable à la lumière.

L'acide iodhydrique transforme l'acide cafurique en un acide moins oxygéné, l'acide hydrocafurique $C^6H^9N^3O^3$, qui forme des aiguilles incolores fondant à 245 degrés.

L'acide cafurique, oxydé au mélange chromique, ne donne pas de cholestrophane comme la cafoline, mais un corps soluble dans l'eau et l'alcool, dont la nature est encore à éclaircir.

La réaction la plus importante de l'acide cafurique est sa décomposition sous l'inffuence de l'acétate basique de plomb; il se forme alors d'une manière très-nette de l'acide mésoxalique, de la méthylamine et de la monométhylurée, d'après l'équation :

$$\underbrace{C^6H^9N^3O^4}_{\text{Acide cafurique.}} = \underbrace{C^3H^4O^6}_{\text{Acide mésoxalique.}} + \underbrace{NH^2CH^3}_{\text{Méthylamine.}} + \underbrace{CO\begin{cases}NH^2\\NHCH^3\end{cases}}_{\text{Méthylurée.}}$$

La formation de méthylurée au moyen de l'acide cafurique, qui dérive de la caféine au moyen de réactions assez simples, semble rendre vraisemblable dans la caféine l'existence d'un reste de monométhylurée, à côté de celui de la diméthylalloxane; l'expérience a brillamment confirmé cette hypothèse.

Fn traitant la caféine par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, on obtient de la diméthylalloxane et de la monométhylurée qui, par une réaction secondaire, peuvent, ainsi que l'a démontré Rochleder (13), donner de l'acide amalique ou tétraméthylalloxantine, du chlorure de cyanogène et de la méthylamine.

Ces résultats démontrent indubitablement que la caféine est un diuréide de l'acide mesoxalique. La décomposition par le chlore est tout à fait analogue à la décomposition de l'acide urique en alloxane et en urée.

Constitution de la caféine. — Eu égard à ces réactions de la caféine, Fischer pense que la formule qui rend le mieux compte de ces propriétés est représentée par le schéma suivant :

```
CH³ — N — HC = C — N\
      |         |      >CO
      CO — N — C = N/
           |
           CH³
```

Maly et Hinteregger (14) ont étudié l'oxydation de la caféine et de la théobromine au moyen de l'acide chromique et sont arrivés à des résultats assez intéressants.

Nous résumons donc très-brièvement leur travail, en renvoyant pour les détails au Mémoire cité. L'oxydation avec l'acide chromique donne des rendements incomparablement supérieurs à ceux obtenus avec l'acide nitrique (5-6 pour 100), d'après Stenhouse, avec HNO^3, jusque vers 42 pour 100 avec CrO^3). Comme produit principal, on obtient de la cholestrophane soluble dans 53 parties d'eau, à 20 degrés, fondant à 145 degrés.

Tandis que l'acide parabanique, traité par les alcalis, donne de l'acide oxalurique, la cholestrophane qui doit être envisagée comme de l'acide diméthylparabanique, ne fournit pas d'acide diméthyloxalurique, mais se scinde nettement en acide oxalique et diméthylurée ;

```
   N — CH³ : CO     KO:H                    N<H
  /        :  |  +    :     COOK            /   CH³
CO         :  |       :  =   |        + CO
  \        :  |       :     COOK            \   CH³
   N — CH³ : CO     KO:H                    N<H
\____________________________/         \______________/
        Choleshophane.                   Diméthylurée.
```

Oxydée dans des circonstances analogues, la théobromine donne de l'acide monométhylparabanique, l'homologue inférieur de la cholestrophane (point de fusion : 148 degrés), qui, traité par les alcalis, donne naturellement la monométhylurée :

$$\underbrace{CO\begin{cases} NH - CO \\ \quad\;\; | \\ N\,CH^3 - CO \end{cases}}_{\text{Acide méthylparabanique.}} \begin{matrix} + \; Na^aOH \\ \\ \quad Na^aOH \end{matrix} = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + \underbrace{CO\begin{cases} NH^2 \\ N\begin{cases} H \\ CH^3 \end{cases} \end{cases}}_{\text{Monométhylurée.}}$$

Les autres produits d'oxydation de la caféine et de la théobromine sont : de l'ammoniaque, de la méthylamine et de l'acide carbonique. Les auteurs ont prouvé par des dosages quantitatifs que l'oxydation de ces alcaloïdes se passe d'après les équations suivantes :

$$\underbrace{C^8H^{10}N^4O^2}_{\text{Caféine.}} + 3O + 2H^2O = \underbrace{C^5H^6N^2O^3}_{\text{Cholestrophane.}} + 2CO^2 + CH^3NH^2 + NH^3$$

$$\underbrace{C^7H^8N^4O^2}_{\text{Théobromine.}} + 3O + 2H^2O = \underbrace{C^4H^4N^2O^3}_{\text{Acide méthyl-parabanique.}} + 2CO^2 + CH^3NH^2 + NH^3$$

NOTE 6. — **Sur la cotarnine.**

(Voir page 816.)

M. de Gerichten (15) a étudié la cotarnine et ses dérivés, et est arrivé aux résultats suivants :

L'acide apophyllénique déjà obtenu par Wœhler se prépare par oxydation de la cotarnine au moyen de l'acide nitrique; les rendements sont mauvais, de 10-15 pour 100 de la cotarnine employée. Il cristallise en rhomboctaèdres, est assez soluble dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond en se décomposant avec dégagement d'acide carbonique à 241-242 degrés. Il est monobasique. Chauffé avec l'HCl 1.18, de 2-3 H, à 240-250 degrés, il perd du méthyle, en donnant de l'acide cinchoméronique ou pyridino-dicarbonique :

$$\underbrace{C^5H^3N\begin{cases} C\;\;OH \\ COOCH^3 \end{cases}}_{\text{Acide apophyllénique.}} + HCl = CH^3Cl + \underbrace{C^5H^3N\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}}_{\text{Acide cinchoméronique.}}$$

L'acide cinchoméronique jaunit à 250 degrés et fond à 266-268 degrés. Sa propriété la plus caractéristique est sa manière de se comporter envers l'acétate de cuivre, qui ne donne pas de précipité à froid. En chauffant la solution, elle se trouble en redevenant claire par le refroidissement. Une longue ébullition produit toutefois un précipité cristallin permanent d'un bleu d'azur.

De Gerichten a étudié encore une série de corps dérivant de la cotarnine; ces recherches n'étant pas encore terminées, nous nous abstiendrons d'en faire l'analyse.

NOTE 7. — **Sur quelques dérivés quinoliques.**

(Voir page 820 et suiv.).

Nous allons maintenant indiquer ce qui a paru de nouveau sur la quinoline et ses dérivés. Citons d'abord le travail de Jackson (16) sur une tétrahydrométhylquinoline.

En distillant un mélange d'hydrocinnamate et d'acétate de calcium, on obtient la phényléthylméthylacétone :

$$CH^3 - CO - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$$

Ce corps est nitré à 0 degré au moyen de l'acide nitrique fumant et réduit par l'ammoniaque et la poussière de zinc; on soumet le liquide à l'action d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne la base formée.

La tétrahydrométhylquinoline ainsi obtenue a pour formule $C^{10}H^{13}N$, ou :

```
         H
         |      H²
         C      C
       //  \  /   \
     HC      C     CH²
     |       ||     |
     HC      C     CH
       \\   /  \  /
         C      NH
         H
```

C'est un liquide incolore, à odeur douce, quoique peu intense, qui bout à 243-246 degrés. Le sel chlorhydrique est peu soluble dans l'eau, mieux dans l'alcool. En solution chlorhydrique, la base semble donner avec le nitrite de sodium un dérivé nitrosé huileux.

Les dérivés bromés de la quinoline ont été étudiés par W. La Coste (17). Ces recherches, ne présentant qu'un médiocre intérêt, nous renvoyons le lecteur au Mémoire publié dans les *Comptes-rendus de la Société de chimie de Berlin.*

On a aussi préparé une oxyquinoline par l'action de la potasse fondante sur les dérivés sulfoconjugués de la quinoline (18), (19).

En chauffant l'acide α-oxycinchonique, il se sépare de l'acide carbonique avec production d'oxyquinoline, qui distille sous forme d'une huile jaune qui se solidifie dans le col de la cornue.

On peut obtenir aussi l'oxyquinoline en partant de la quinoline synthétique. On chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie de la quinoline avec un excès d'acide sulfurique fumant; par addition de 3-4 volumes d'eau, la plus grande partie de l'acide formé cristallise. Pour transformer l'acide quinolylsulfureux en quinoline, on le pulvérise finement et on l'ajoute peu à peu à 2-3 parties de soude caustique additionnée du quart de son poids d'eau; on chauffe avec précaution; la masse se colore en jaune verdâtre; plus tard, on perçoit l'odeur de la quinoline. Il faut alors interrompre l'opération pour éviter une action décomposante trop avancée.

La masse est dissoute dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, additionnée de carbonate de soude et distillée au moyen d'un courant de vapeur d'eau; l'oxyquinoline se volatilise facilement avec les vapeurs d'eau et se condense sous forme de belles aiguilles incolores. On obtient facilement 50 pour 100 du rendement théorique.

L'oxyquinoline $C^9H^6N(OH)$ forme de belles aiguilles incolores, à odeur phénique, qui fondent à 75-76 degrés; elle cristallise de l'alcool dilué en prismes de plusieurs centimètres de longueur.

Elle se dissout dans les acides et les alcalis énergiques. Sa solution chlorhydrique, additionnée de chlorure de platine, donne immédiatement un précipité d'aiguilles soyeuses d'un jaune clair, assez solubles dans l'eau chaude; elles correspondent à la formule :

$$\left(C^9H^6N(OH).HCl^2\right)^2.PtCl^4$$

Benzoyloxyquinoline. — On l'obtient en faisant bouillir une partie d'oxyquinoline avec 2 parties de chlorure de benzoyle; on décompose l'excès de chlorure par une longue digestion avec l'eau froide; on traite ensuite à la soude caustique diluée et on cristallise dans l'alcool absolu.

La benzoyloxyquinoline forme des cristaux brillants qui fondent à 118-120 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Action du brome. — L'eau de brome donne avec l'oxyquinoline un dérivé bibromé fondant à 193-195 degrés.

Action de l'acide nitrique. — Ce corps semble donner un produit dinitré dont le composé sodé forme de belles aiguilles d'un jaune d'or.

Réduction de l'oxyquinoline. — La quinoline fixe 4 atomes d'H par la réduction en se transformant en une base secondaire, la tétrahydroquinoline; il en est exactement de même de l'oxyquinoline; la meilleure manière consiste à la réduire au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique; l'étain est ensuite éliminé par l'H^2S et le liquide, filtré, additionné de carbonate de soude; le corps réduit se sépare alors en lamelles blanches, brillantes.

On peut aussi extraire le liquide à l'éther et cristalliser le produit obtenu dans la benzine. La formule de l'hydroxyquinoline est $C^9H^{11}NO$; elle fond à 121-122 degrés.

Nitrosotétrahydroxyquinoline. — Pour l'obtenir, on dissout le dérivé réduit dans l'acid sulfurique dilué et on additionne la solution froide de nitrite de sodium; il se sépare immédiatement un précipité cristallin, faiblement coloré en jaune qu'on lave et sèche rapidement. On le purifie par cristallisation dans la ligroïne. Il fond à 67-68 degrés.

Ce nouveau composé donne très-nettement avec le phénol et l'acide sulfurique la réaction de Liebermann. Il se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, avec dégagement d'acide nitreux et formation d'une matière colorante brun rouge. Sa composition correspond à la formule $C^9H^{10}N^2O^2$. Par réduction, en solution acétique, au moyen de la poussière de zinc, il se reforme nettement l'oxytétrahydrure, ce qui démontre que le groupe nitrosé est uni à l'azote du tétrahydrure, qui est par cela même une base secondaire. Il paraît donc que la réduction de la quinoline s'effectue dans le noyau pyridique. D'autre part, le groupe hydroxyle se trouve probablement dans le noyau benzénique, car Weidel et Cobenzl ont démontré que l'acide oxyquinolinocarbonique, au moyen duquel ils ont obtenu le quinophénol (identique avec l'oxyquinoline de Fischer), donne à l'oxydation un acide pyridino-tricarbonique.

L'acide cinchonique et l'acide kynurénique, qui sont aussi des dérivés de la quinoline, ont été étudiés dans ces derniers temps, le premier, par Weidel (20); le second, par Kretschy (21).

Nous allons donner une courte analyse de leurs travaux.

En chauffant 20 grammes d'acide cinchonique avec 10 grammes de chlorure stanneux, 28 grammes d'étain et 100 grammes, à peu près, d'acide chlorhydrique concentré, il se manifeste une vive réaction; le liquide se colore en jaune orange et finit par se décolorer. En précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré, on obtient, après évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, une masse cristalline incolore, qui est plongée dans une eau-mère d'un brun violet. On élimine cette dernière par succion à la pompe. On obtient ainsi le composé chlorhydrique d'un acide *tétrahydrocinchonique* $C^{10}H^{11}NO^2$, qui est également susceptible de former un sel double d'un jaune foncé avec le chlorure de platine. Ce sel a pour formule :

$$\left[C^{10}H^{11}NO^2.HCl\right]^2.PtCl^4$$

L'acide libre lui-même n'a pas encore été isolé à l'état de pureté; sa combinaison chlorhydrique, distillée avec un excès de chaux vive, semble fournir de la tétrahydroquinoline. Soumise à l'action de substances déshydratantes, le chlorhydrate perd de l'acide carbonique et de l'eau, en se transformant en produits basiques analogues aux alcaloïdes du quinquina, qui semble contenir 19 atomes de carbone.

Pour compléter l'histoire de l'acide kynurénique, qui a été reconnu comme un dérivé de la quinoline par Kretschy, nous mentionnerons quelques-unes de ses propriétés les plus importantes. Cet acide cristallise en prismes qui fondent à 257-258 degrés en écumant légèrement. Il a la composition $C^{10}H^7NO^3 + H^2O$ et est très-difficilement soluble dans l'eau, même à la température de l'ébullition (1 partie dans 1100 d'eau à 100 degrés). Il forme des sels bien définis où il joue le rôle d'un acide monobasique; l'anhydride acétique ne l'attaque pas à 140 degrés. A une température plus élevée a lieu une décomposition profonde. Chauffé pendant longtemps un peu au-dessus de son point de fusion, il

perd de l'acide carbonique et donne un nouveau corps, la *kynurine* C^9H^7NO, qui forme des prismes incolores, brillants, fondant à 200 degrés et se décomposant par la distillation. La kynurine présente des propriétés basiques ; elle donne un sel chlorhydrique et un sel double de platine. Distillé avec la poussière de zinc, la kynurine donne de la quinoline.

D'après ces recherches, il est probable que la kynurine soit le phénol correspondant de la quinoline, tandis que l'acide kynurénique représenterait le dérivé oxycarboxylique de la même base :

C^9H^7N	C^9H^7NO	$C^{10}H^7NO^3$
Quinoline.	Kynurine.	Acide kynurénique.

Quant à la manière dont ce produit se forme dans l'organisme animal, Kretschy pense qu'il pourrait bien être produit par scission des albuminoïdes, qui contiendraient alors entre autres un noyau benzénique.

NOTE 8. — **Action physiologique de la quinoline.**

(Voir *Moniteur scientifique*, Juin, p. 513. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 178 et 1769).

M. Donath a fait d'intéressantes études sur l'action physiologique de la quinoline. Une partie de son travail a déjà été analysée dans ce journal. Ajoutons encore que la quinoline ne se retrouve pas telle quelle dans l'urine. M. Donath pense qu'elle se transforme en acides carbonés de la pyridine. De nombreuses expériences ont prouvé l'innocuité complète de la quinoline, qui peut être administrée en doses de 1-2 grammes par jour, sans que le patient en ressente le moindre inconvénient. La maison Hofmann et Schœtensack, à Ludwigshafen, prépare un tartrate de quinoline qui n'est pas hygroscopique et qui paraît assez employé en médecine.

NOTE 9. — **Sur la diquinoline.**

En faisant agir le sodium sur la quinoline, Williams (22) a obtenu une nouvelle base qu'il nomme *diquinoline*. Ce produit se forme également d'après Claus (23) en chauffant simplement vers 200° du chlorhydrate de quinoline. Le produit est dissous dans l'eau et la solution additionnée de potasse; il se précipite une résine brune que l'on débarrasse des bases volatiles en la chauffant dans un courant de vapeur d'eau; le produit brut est évaporé au bain-marie avec de l'acide nitrique dilué; on reprend par l'eau, filtre et précipite la base par l'ammoniaque. Finalement, on purifie le produit par cristallisation dans l'alcool dilué. La diquinoline correspond à la formule $C^{18}H^{14}N^2$.

Elle forme des aiguilles d'un jaune clair, fondant à 114 degrés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Ses solutions salines sont d'un rouge foncé. Elle donne un sel double de platine, sous forme d'un précipité cristallin d'un jaune-rouge dont la formule est :

$$(C^{18}H^{14}N^2.HCl)^2PtCl^4$$

A l'oxydation, la diquinoline semble donner un acide dipyridino-tétracarboxylique, qui fond à 96 et est un peu soluble dans l'éther.

NOTE 10. — **Sur la quinoline benzylée.**

(Voir page 820 et suiv.)

En traitant la quinoline par le chlorure de benzyle (25), Claus et Himmelmann ont obtenu un produit d'addition correspondant à la formule :

$$C^9H^7N.C^7H^7Cl + 3H^2O$$

qui est celle d'un chlorhydrate de benzyl-quinoline. Ce corps, traité par la potasse ou l'ammoniaque, donne une base huileuse qui rougit et se résinifie rapidement à l'air ; elle elle est soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau ; c'est de la benzylquinoline :

$$C^9H^6N(C^7H^7)$$

On obtient ce même corps en traitant le produit d'addition déjà mentionné par l'oxyde d'argent humide. En traitant la base par l'acide chlorhydrique, on obtient un sel qui est identique avec le produit d'addition.

D'après Claus et Himmelmann, on ne pouvait expliquer ces phénomènes en partant de la formule généralement adoptée pour la quinoline. Si, en effet, on donne au produit d'addition du chlorure de benzyle et de la quinoline la formule :

```
            H     H
            C     C
           //\   /\\
        HC    C     CH
        |     ||    |
        HC    C     CH
          \\/   \//
            N     C
           / \    H
       C7H7   Cl
```

On parvient à expliquer la formation de la base par transposition du groupe (C^7H^7), à la place d'un atome d'hydrogène du noyau, mais la reformation de sel chlorhydrique par une nouvelle transposition de (C^7H^7) du C à l'N est inadmissible. D'autre part, la nouvelle base benzylée ne peut, par aucune de ses propriétés, être envisagée comme un ammonium quaternaire.

Voilà comment Wischnegradsky, dont Krakau (26) a exposé les idées dans un Mémoire paru récemment, explique cette contradiction. Cet auteur fait remarquer que la position particulière de l'azote dans la méthylquinoline et dans l'éthylpyridine et la facilité avec laquelle la quinoline peut être réduite, conduisent à admettre que, par l'addition d'hydrogène, la double liaison entre le carbone et l'azote est dissoute avec formation de bases secondaires.

Cette opinion a été confirmée par les travaux successifs de Wischnegradsky. Le produit de réduction liquide de la quinoline est, d'après lui, une tétrahydroquinoline $C^9H^{11}N$, qui contient un groupe imide $(NH)''$; en effet, elle se combine à l'iodure d'éthyle en donnant un composé cristallin qui, sous l'influence des alcalis, donne naissance à de la tétrahydroéthylquinoline $C^9H^{10}(C^2H^5)N$ qui, à son tour, peut se combiner à C^2H^5J, en donnant un composé ammonium. Cet ammonium, par l'action de l'oxyde d'argent humide, forme l'hydrate :

$$C^9H^{10}(C^2H^5)^2N(OH)$$

Outre cela, la tétrahydroquinoline donne des produits de substitution avec le chlorure de benzoyle et l'anhydride acétique.

En appliquant ces résultats à la formation du produit d'addition de la quinoline avec le chlorure de benzyle, on voit qu'on peut expliquer la réaction au moyen des formules suivantes :

```
      H     H                    H     H
      C     C                    C     C
     //\   /\\                  //\   /\\
  HC    C     CH             HC    C     CH
  |     ||    |              |     ||    |
  HC    C     CH             HC    C     CH
    \\/   \//               /  \/   \//
      N     C           C7H7   N     C
                               |     H
                               Cl
     Quinoline.             Chlorure de benzyl-
                                quinoline.
```

L'oxyde d'argent humide, en enlevant HCl, rétablit la double liaison :

```
              H     H
              C --- C
             //\   /\\
          HC     C     CH
           |     ||    |
C7H7 —  C     C     CH
             \  /  \ //
              N     C
                    H
```

Benzylquinoline.

L'identité du produit d'addition et du sel chlorhydrique de la benzylquinoline découle donc nécessairement de cette formule.

NOTE 11. — Synthèse des bases quinoliques, d'après Skraup.

(Voir page 825.)

Dernièrement, Skraup (27) a publié un Mémoire détaillé sur ses belles recherches synthétiques dans la série de la quinoline. Nous en donnons ci-dessous un extrait assez complet, vu l'importance du travail.

Préparation de la quinoline.— Dans un ballon de 2 litres, on fait un mélange de 24 grammes de nitrobenzine, 38 grammes d'aniline, 120 de glycérine avec 100 grammes d'acide sulfurique concentré. On secoue la masse encore chaude jusqu'à dissolution du sulfate d'aniline formé et on chauffe au réfrigérant ascendant; après cinq à dix minutes il se manifeste une vive réaction; il faut immédiatement enlever la flamme, à peine il se dégage quelques vapeurs; après peu d'instants, l'ébullition devient tumultueuse. La réaction cesse au bout de quelques minutes, pour recommencer aussitôt, et ceci a lieu un certain nombre de fois; on termine la réaction en chauffant pendant deux à trois heures jusqu'à ce que la nitrobenzine ait presque complètement disparu. Il s'est passé les réactions suivantes :

$$\underbrace{C^6H^5N^2}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^9H^7N}_{\text{Quinoline.}} + 3H^2O + O^2$$

$$\underbrace{C^6H^5NH^2}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^9H^7N}_{\text{Quinoline.}} + 3H2O + H^2$$

$$\underbrace{C^6H^5NH^2}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^6H^5NO^2}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{3C^3H^8O^3}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{3C^9H^7N}_{\text{Quinoline.}} + 11H^2O$$

Pour mettre la base en liberté, on peut opérer de la manière suivante :

Ou bien on sursature à la soude caustique et on distille avec la vapeur d'eau, on en extrait la base de la solution alcalinisée au moyen de l'éther. La première manière d'opérer est préférable, car elle donne un produit beaucoup plus pur. On distille la quinoline desséchée sur la potasse caustique; elle passe entre 225-230 degrés et après deux fractionnements entre 227-228 degrés. La quinoline brute doit son altérabilité sous l'influence de la lumière à la présence de petites quantités d'une résine non basique, difficile à éliminer par simple distillation. Pour obtenir la base tout à fait pure, on peut la soumettre à l'ébullition en solution sulfurique avec le bichromate de potassium, ou bien on la dissout dans 6 parties d'alcool et on additionne la solution alcoolique de la quantité théorique d'acide sulfurique concentré. On filtre, après refroidissement, on lave à l'alcool et on décompose le sulfate acide ainsi obtenu, qui est d'un blanc de neige, par la potasse caustique.

La quinoline tout à fait pure est complètement incolore et se conserve telle pendant assez longtemps, surtout à l'abri de la lumière.

La quinoline oxydée par le $KMnO^4$ donne de l'acide quinolique, corps fondant à 190-195 degrés en brunissant et en dégageant des gaz, redevenant solide vers 200 degrés et fondant finalement une seconde fois à 231 degrés.

L'auteur a appliqué sa méthode de préparation des bases quinoliques à quelques homologues; nous allons décrire succinctement les résultats obtenus.

Orthotoluquinoline. — Ce composé ainsi que le dérivé para — est isomère avec les lépidines qui contiennent le groupe méthyle dans le noyau pyridique. Les proportions employées sont les suivantes : 25 grammes de nitrotoluine, 38 grammes de toluidine, 120 grammes glycérine et 100 grammes acide sulfurique concentré — la préparation s'effectue de la même manière que pour la quinoline. Le rendement n'est que de 47 pour 100.

Propriétés. — Liquide faiblement jaunâtre, brunissant à l'air, très-réfringent, à odeur de quinoline. Poids spécifique à 0° : 1.0852; à 20° : 1.0734; à 50° : 1.0586. Point d'ébullition 247°.3-248°.3 (corr.), sous la pression de $751^{mm}.3$ L'orthotoluquinoline ne se solidifie pas à — 100 degrés. Par oxydation, au moyen du permanganate, elle donne de l'acide quinolique.

Paratoluquinoline. — Se prépare de la même manière que le dérivé ortho. C'est une huile faiblement colorée en jaune, plus altérable que l'ortho. Son odeur à l'état dilué est très-agréable et rappelle celle du seringa (*Syringa vulgaris*). Elle bout à 257°.4-258°.6 sous la pression de 745 millimètres. Son poids spécifique est un peu plus faible que celui du composé ortho.

La constitution de ces deux corps correspond aux formules de structure suivantes :

```
         H                          CH³
         C    N                     C    N
       //  \ /  \\                //  \ /  \\
    HC      C     CH           HC      C     CH
    |       ||    |            |       ||    |
    C       C     CH           HC      C     CH
   /  \\  /   \ //               \\  /   \ //
 CH³   C       C                   C       C
       H       H                   H       H
```

α-Naphtoquinoline. — On commence par dissoudre la naphtylamine dans huit fois son poids d'alcool et on additionne peu à peu la solution d'acide sulfurique concentré, en employant un peu moins que la quantité nécessaire pour former le sulfate neutre. Après refroidissement on filtre, lave à l'alcool, puis à l'eau et on sèche sur des plaques poreuses.

Quant à la mononitronaphtaline, on la prépare en traitant la naphtaline par portions de 50 grammes avec le double de son poids d'acide nitrique concentré et en chauffant jusqu'à l'apparition des vapeurs rouges; on enlève le feu et la réaction s'achève d'elle-même. On précipite ce produit par beaucoup d'eau.

Les meilleures proportions à employer pour obtenir la naphtoquinoline sont les suivantes :

Nitronaphtaline	14	grammes.
Glycérine	80	—
Acide sulfurique	30	—
Sulfate de naphtylamine	30	—

On chauffe pendant cinq à six heures au réfrigérant ascendant pour éviter une trop forte élévation de température. La réaction commence à 150-160 degrés et la température descend vers la fin de l'opération à 140 degrés. Le liquide épais est additionné d'eau; il se précipite une espèce de résine formée en même temps que la base et dont la quantité est beaucoup plus forte que pour la quinoline et la toluquinoline. On décante le liquide, on y ajoute de l'éther et de la soude caustique en refroidissant avec soin; la naphtoquinoline mise en liberté passe presque totalement dans l'éther, tandis que la majeure partie de la résine ne se dissout pas. On purifie le produit en distillant l'éther au bain-marie; on dissout la base dans l'acide sulfurique dilué, on filtre la solution et on extrait la base à l'éther

de la solution alcalinisée par la potasse. Le liquide, soigneusement desséché au moyen de la potasse caustique est distillé d'abord au bain-marie, puis à feu nu. Le thermomètre monte rapidement au-dessus de 300 degrés et il distille une huile incolore, qui se fonce de plus en plus à mesure que la température s'élève. Cette huile se solidifie après quelque temps. Si on veut préparer la naphtoquinoline tout à fait pure, on la dissout dans 8-10 fois son volume d'alcool et on additionne la solution alcoolique de la quantité théorique de H^2SO^4 conc.

Le sulfate obtenu est lavé à l'alcool; on en isole la base avec l'ammoniaque et on distille comme précédemment; elle se condense sous forme d'une huile incolore, qui se prend en masse par le refroidissement en magnifiques prismes radiés d'un blanc éclatant. La naphtoquinoline fond à 50 degrés et distille à 351 degrés; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus, la benzine, l'éther et l'alcool. Son odeur aromatique particulière rappelle un peu celle de naphtylamine, mais n'est pas aussi désagréable.

Les oxydants attaquent très-difficilement la naphtoquinoline; oxydée en solution acétique par l'acide chromique, il semble se former de petites quantités d'une quinone, qui cristallise en aiguilles d'un jaune orange.

La constitution de la naphtoquinoline n'est pas établie avec autant de certitude que celle des autres bases analogues, puisque ses produits d'oxydation n'ont pas encore été étudiés; elle correspond probablement à la formule :

```
        H     H
        C     C
      //  \  / \\
   HC      C     CH
    |      ||    |
   HC      C     C
     \\  /  \ //  \
        C     C     CH
        H     |     ||
              N     CH
               \\  /
                 C
                 H
```

$$= C^{13}H^{9}N$$

Conclusions. — On voit que la belle méthode de Skraup pour la préparation des bases quinoliques est tout à fait générale, comme il ressort des quatre exemples cités; il est digne de remarque qu'en employant des dérivés amidés et nitrés non correspondants, il se forme toujours les deux quinolines, celle correspondant au dérivé nitré toutefois en quantité plus faible; ceci prouve que non-seulement le corps nitré ou amidé réagit lui seul, mais que la production de quinolines a lieu aux dépens des deux.

Il est facile de prévoir la préparation de quinolines à chaînes latérales ou à anneaux benzéniques substitués de position connue, en faisant réagir ensemble les composés correspondants. Nous n'avons pas besoin d'insister sur l'importance de ces réactions, surtout au point de vue d'une synthèse industrielle possible des alcaloïdes.

NOTE 12. — **Bases pyridiques et acides pyridino-carboxyliques.**

(Voir page 832 et suiv.)

L'acide uvitonique doit être considéré, d'après Bœttinger (28), comme un acide picolino-dicarbonique, car son sel de calcium fournit de la picoline par distillation sèche. Sa constitution est probablement exprimée par la formule suivante :

```
          CH³
           |
           C
         /   \
      HC      CH
      ||      |
       C      C
     /  \   /  \
    /     N      \
COOH               COOH
```

Quant à l'acide aniluvitonique, sa combinaison chlorhydrique, distillée avec de la chaux sodée, donne la quinoline.

Oxydé avec le permanganate, il donne un acide pyridinotricarboxylique $C^8H^5NO^6$, le même qui se forme de la même manière au moyen de l'acide uvitonique. Il paraît, d'après ceci, que l'acide aniluvitonique doit avoir pour formule :

```
        CH³
         |     H
         C     C
       //  \  /  \\
    HC      C      CH
     |      ||     |
     C      C      CH
   /  \\  /   \  //
  /     N       C
COOH            H
```

L'auteur expose ensuite ses idées sur la constitution des trois acides pyridino-carboniques que nous résumons par le tableau suivant :

	N		CO^2H
Acide γ-pyridino-carbonique......	1	:	4
— nicotique..................	1	:	3
— picolique..................	1	:	2

En chauffant l'acide uvitonique dans un tube à essai, au bain d'huile à 274 degrés, il se forme un acide picolinocarbonique qui jouit aussi de propriétés basiques. Oxydé au permanganate, il donne de l'acide pyridinodicarbonique fondant à 235 degrés avec dégagement tumultueux de gaz.

Il est également digne de remarque, que l'acide uvitonique est un antiseptique énergique qui pourrait remplacer l'acide salicylique si on pouvait le produire à bon marché (1).

La lépidine obtenue au moyen de la cinchonine donne à l'oxydation ménagée, d'après Hoogewerff et W.-A. van Dorp (29), un acide que les auteurs nomment *méthylquinolique* qui se décompose vers 180-185 degrés en se colorant en brun et en dégageant des gaz constitués surtout par de l'acide carbonique; il se forme alors un acide méthylpyridinomonocarboxylique qui fond à 209-210 degrés.

Cet acide forme des aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud. Oxydé en solution alcaline bouillante par le permanganate de potassium, il donne un dérivé bicarboné de la pyridine qui cristallise en aiguilles, fond à 250, en dégageant des gaz; l'acétate de cuivre produit à chaud, dans un sel aqueux, un précipité qui se redissout à froid. Cet acide est donc identique avec l'acide cinchoméronique.

Les mêmes auteurs ont également trouvé que l'on peut passer des acides carbonés de

---

(1) L'acide uvitonique se prépare au moyen de l'acide racémique et l'ammoniaque. Dernièrement, Erlenmeyer (B. B. 1881, p. 321) a indiqué une méthode pour préparer facilement l'acide racémique au moyen de l'acide tartrique et qui consiste à chauffer ce dernier avec du bisulfate de potassium. On obtient des rendements de 60 pour 100 de la quantité théorique.

la pyridine à d'autres d'une basicité inférieure, par simple ébullition avec l'acide acétique glacial; c'est ainsi, par exemple, que l'acide quinolique donne l'acide nicotique, tandis que l'acide méthylquinolique donne l'acide méthylpyridinocarbonique à point de fusion 210 degrés.

En chauffant l'acide cinchoméronique, on obtient un mélange de deux acides monocarbonés de la pyridine, l'acide γ-pyridinocarbonique et l'acide nicotique (Hoogewerff et van Dorp (30).

Au point de vue des isoméries de position des dérivés carbonés de la pyridine, il serait important de savoir si l'acide quinolique donne aussi par la fusion un autre dérivé monocarboxylé, outre l'acide nicotique.

NOTE 13. — Sur les bases pyridiques.

M. Hofmann (31) a soumis la pyridine et ses homologues aux mêmes expériences que la pipéridine et la coniine (voir plus loin).

Nous allons brièvement résumer les résultats auxquels il est arrivé.

Il a été déjà dit que les expériences d'Anderson ont montré que les bases pyridiques peuvent s'unir aux iodures alcooliques, en donnant des iodures d'ammoniums quaternaires, qui, par l'oxyde d'argent, fournissent facilement l'hydrate correspondant. L'étude des réactions de ces hydrates a donné les résultats suivants :

Action de la chaleur sur l'hydrate de méthylpyridylammonium.

On peut opérer soit en partant de l'hydrate lui-même (obtenu avec l'iodure et l'oxyde d'argent humide), ou, ce qui est plus simple, en distillant l'iodure avec de la potasse caustique solide.

L'opération s'exécute en mélangeant 10 grammes d'iodure avec 20 grammes de potasse caustique pulvérisée; on ajoute autant d'eau qu'il est nécessaire pour former une pâte épaisse. La réaction commence d'elle-même ; il se dégage des vapeurs à odeur piquante, qui se condensent sous forme de gouttelettes huileuses, incolores, insolubles dans l'eau. On termine l'opération en chauffant légèrement, jusqu'à ce qu'il se dégage encore des vapeurs d'eau. Le produit est lavé à l'eau, séparé mécaniquement de cette dernière et séché au moyen de potasse caustique.

Finalement, on rectifie le produit dans un courant d'hydrogène. Toutes ces opérations doivent, autant que possible, s'effectuer à l'abri de l'air, car le corps formé est extrêmement oxydable. Les rendements sont également fort mauvais (8 pour 100 de la pyridine employée).

On obtient ainsi un liquide presque incolore, qui bout à 129 degrés et possède une odeur très-piquante, rappelant un peu celle des huiles de moutarde et des isonitriles. Il est fort peu stable et ne donne pas de dérivés bien caractéristiques. Chauffé à 180 degrés, il donne des quantités notables de méthylamine. D'après l'analyse, il correspond à la formule C^6H^9N.

L'iodure d'éthylpyridylammonium, soumis à l'action de la potasse caustique, donne lieu à une réaction analogue.

Le produit est un peu plus stable, les rendements un peu plus élevés (10 pour 100) et son point d'ébullition est situé à 148 degrés.

Les propriétés sont, à part ces différences, analogues à celle du composé méthylé précédemment décrit.

Le dérivé *amylique* bout à 201-203 degrés et est encore plus stable que le précédent. Il possède, du reste, les mêmes propriétés que ses homologues inférieurs. Sa formule est $C^{10}H^{17}N$; elle est confirmée par l'analyse du sel double de platine :

$$(C^{10}H^{17}N.HCl)^2PtCl^4.$$

Les réactions qui donnent naissance à ces produits semblent donc pouvoir être exprimées par les équations suivantes. Par exemple, pour le dérivé amylique, on aurait :

$$\underbrace{C^5H^5N.C^5H^{11}I}_{\text{Iodure d'amylpyridylammonium.}} + KOH = \underbrace{C^5H^5N.C^5H^{11}H}_{\text{Nouveau corps.}} + KI + O$$

L'oxygène de l'hydrate de potassium agit sur le reste de la matière, en donnant des produits ulmiques dont l'abondante formation a été facilement constatée dans le cours de ces expériences. C'est à cela même que sont dus surtout les faibles rendements qu'on observe. Il se pourrait que ces dérivés représentent une pyridine réduite et alkylée. Le dérivé méthylé serait de l'hydrométhylpyridine et sa constitution pourrait s'exprimer par la formule suivante :

```
          H
          |
          C
        /   \\
      HC     CH
      ||     |
      HC     CHH
        \   /
          N
          |
          CH³
```

Hydrométhyl-pyridine.

Action de l'amalgame de sodium sur l'iodure de méthylpyridylammonium et ses homologues.

Une solution aqueuse de ces produits, soumise à l'action réductrice de l'amalgame de sodium, se colore aussitôt en bleu; il se forme des gouttelettes huileuses qui surnagent et qui se solidifient à froid en une masse cristalline incolore. Ces cristaux sont très-instables et réduisent le nitrate d'argent en argent métallique avec la plus grande facilité. Les dérivés méthyliques, éthyliques et amyliques, ne se présentent pas sous une forme apte à l'analyse. Heureusement, on obtient le but en employant le chlorure de benzylpyridylammonium qui, soumis à la réduction, fournit un corps cristallisé assez stable, qui a pu être analysé. Sa formule est $C^{24}H^{24}N^2$.

Il paraît donc se former par simple élimination de chlore :

$$2\,C^5H^5N.C^7H^7Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + \begin{array}{l} C^5H^5.NC^7H^7 \\ | \\ C^5H^5.NC^7H^7 \end{array}$$

C'est pourtant probablement l'hydrogène qui élimine le chlore, car les hydrates donnent aussi ces bases doubles qui ne sauraient dans ce cas se former que par élimination d'eau, ainsi qu'il ressort de l'équation :

$$2\,C^5H^5.NC^7H^7OH + H^2 = 2\,H^2O + \begin{array}{l} C^5H^5NC^7H^7 \\ | \\ C^5H^5NC^7H^7 \end{array}$$

La constitution du corps benzylique est probablement exprimée par la formule suivante :

```
          H                 H
          |                 |
          C                 C
        /   \\            //   \
      HC     CH        HC     CH
      ||     |         ||     |
      HC     CH   —    HC     CH
        \   /            \   /
          N                 N
          |                 |
         C⁷H⁷              C⁷H⁷
```

Comme les dérivés méthylés et éthylés, le composé benzylique régénère par l'action du nitrate d'argent un sel de la base primitive. La réaction a lieu *quantitativement* de la manière suivante :

$$\begin{matrix} C^5H^5NC^7H^7 \\ | \\ C^5H^5NC^7H^6 \end{matrix} + H^2O + Ag^2O = Ag^2 + 2C^5H^5NC^7H^7OH$$

Ces bases doubles, soumises à l'action de l'acide chlorhydrique en vases clos, se comportent comme les alkylpyridines hydrogénées; il se forme des produits ulmiques et le groupe alcoolique est éliminé à l'état d'amine primaire.

Terminons cette analyse en disant que les homologues de la pyridine (lutidine et picoline) se comportent d'une manière analogue.

Sur la constitution de la pipéridine et de la coniine.

(Voir page 837.)

Les travaux importants de Hofmann (32) ont jeté une nouvelle lumière sur la constitution de la pipéridine, de la coniine et de l'azoconhydrine, ainsi que sur la manière de se comporter des ammoniums quaternaires méthylés sous l'influence de la chaleur ; nous allons donc les résumer.

On sait que, sous l'influence de la chaleur, les hydrates d'ammoniums quaternaires sont décomposés en bases tertiaires et en hydrocarbure et en eau ; l'oxyde de tétraméthylammonium fait exception; il donne, à côté de triméthylamine, de l'alcool méthylique :

$$N\begin{cases}(CH^3)^4 \\ OH\end{cases} = CH^3.OH + N(CH^3)^3$$

Hofmann trouve que, lorsqu'on décompose par la chaleur un ammonium quaternaire qui contient des groupes méthyliques, ceux-ci passent toujours dans la base tertiaire, tandis que les autres groupes alcooliques se séparent de la molécule à l'état d'hydrocarbure.

C'est ainsi que les corps suivants se comportent envers la chaleur de la manière indiquée par les équations :

$$\underbrace{N\begin{cases}CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11} \\ OH\end{cases}}_{\text{Hydrate de méthyl-diéthylamylammonium.}} = \underbrace{N\begin{cases}CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11}\end{cases}}_{\text{Méthylamyl-amine.}} + H^2O + C^2H^4$$

$$\underbrace{N\begin{cases}CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11} \\ C^6H^5 \\ OH\end{cases}}_{\text{Hydrate de méthyl-éthylamylphénylammonium.}} = \underbrace{N\begin{cases}CH^3 \\ C^5H^{11} \\ C^6H^5\end{cases}}_{\text{Méthylamyl-aniline.}} + H^2O + C^2H^4$$

Toutefois cette règle est valable seulement pour les corps qui, outre les groupes méthyle, renferment encore un autre groupe alcoolique gras ; s'il n'y a que des groupes méthyle à côté de groupes aromatiques, il se forme de l'alcool méthylique sans trace d'hydrocarbure. Par exemple :

$$N\left\{\begin{array}{l}C^6H^5\\ CH^3\\ CH^3\\ CH^3\\ OH\end{array}\right. = CH^3OH + N\left\{\begin{array}{l}C^6H^5\\ CH^3\\ CH^3\end{array}\right.$$

Hydrate de triméthylphényl-ammonium. — Diméthylaniline.

En appliquant ces données à la pipéridine, l'auteur l'a soumise aux recherches suivantes.

En traitant la pipéridine avec l'iodure de méthyle en excès, il ya lieu à une réaction excessivement énergique, et on obtient, comme produit final, de l'iodure de diméthylpipérylammonium :

$$N\left\{\begin{array}{l}(C^5H^{10})''\\ CH^3\\ CH^3\\ I\end{array}\right.$$

qui se transforme en hydrate sous l'action de l'oxyde d'argent. On était en droit d'attendre, d'après la règle établie plus haut, que cet hydrate soumis à la distillation sèche donnerait une base tertiaire contenant deux groupes de méthyle et un reste du groupe C^5H^{10}; l'autre reste étant éliminé à l'état d'hydrocarbure, voire même d'alcool. Il n'en est rien pourtant ; il se forme, au lieu de cela, de l'eau et une base volatile :

$$C^7H^{15}N = C^5H^9(CH^3)^2N$$

On peut également obtenir cette base en distillant l'iodure avec de la soude caustique sèche. On déshydrate le produit au moyen de la potasse caustique et du sodium métallique et on obtient alors un liquide incolore, à odeur fortement ammoniacale, bouillant à 118 degrés. Elle est identique avec la méthylpipéridine de Cahours (33).

Elle a une réaction fortement alcaline et attire avec avidité l'acide carbonique de l'air. On n'a pu en préparer le sel de platine, mais le sel d'or, quoique facilement décomposable, est facile à obtenir en belles aiguilles d'un jaune d'or correspondant à la formule :

$$C^7H^{15}N.HCl.AuCl^3$$

Quant à la constitution de cette base, elle peut être envisagée de deux manières qui sont exprimées par les formules de structure suivantes :

$$N\left\{\begin{array}{l}C^5H^9\\ CH^3\\ CH^3\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad N\left\{\begin{array}{l}(C^5H^9CH^3)''\\ CH^3\end{array}\right.$$

L'expérience a prouvé que la seconde formule est la seule vraie, et que nous avons ici affaire à une transposition moléculaire, un groupe méthyle s'étant détaché de l'azote pour entrer dans le reste C^5H^9. Un fait analogue a été observé depuis longtemps par Hofmann et Martius pour les bases phényliques dans lesquelles le groupe CH^3 se transporte sous la simple action de la chaleur du reste de l'ammoniaque dans le noyau benzénique. La diméthylpipéridine, traitée par l'iodure de méthyle, fournit l'iodure de triméthylpipérylammonium :

$$N\left\{\begin{array}{l}(C^5H^9CH^3)''\\ CH^3\\ CH^3\\ I\end{array}\right.$$

que l'on peut transformer en hydrate au moyen de l'oxyde d'argent. Cet hydraté, soumis à la distillation sèche, fournit un liquide incolore à odeur fortement ammoniacale, sur

lequel nage un liquide très-volatil, fortement réfringent, à odeur particulière ; ce liquide est insoluble dans les acides, ce qui permet de le séparer facilement du reste du produit par traitement de ce dernier à l'acide chlorhydrique.

Le liquide saturé acide, soumis à la distillation, fournit de l'alcool méthylique ; saturé ensuite d'alcali, il donne, par distillation, de la triméthylamine et de la diméthylpipéridine que l'on caractérise avec le sel de platine et celui d'or pour cette dernière.

Il restait à établir la constitution du corps insoluble dans l'eau et les acides, qui ne peut être autre chose que l'hydrocarbure non saturé C^5H^8 que nous nommons *pipérylène*. Il bout à 42 degrés : vers la fin de la distillation, la température s'élève légèrement, ce qui semble indiquer un commencement de polymérisation.

Le brome donne, avec le pipérylène, à côté de traces d'autres corps surtout, un tétrabromure $C^5H^8Br^4$ qui cristallise en lamelles nacrées fondant à 114°.5 et se volatilisant sans décomposition.

On voit donc que, par la décomposition de l'hydrate de triméthylpipérylammonium, il se passe deux réactions différentes ; en première ligne mais en petite quantité l'ammonium quaternaire se décompose en diméthylpipéridine et en alcool méthylique :

$$N\left\{\begin{matrix}(C^5H^9CH^3)''\\ CH^3\\ CH^3\\ OH\end{matrix}\right. \quad N\left\{\begin{matrix}(C^5H^9CH^3)''\\ CH^3\end{matrix}\right. + CH^3OH$$

La majeure partie fournit de la triméthylamine, du pipérylène et de l'eau :

$$N\left\{\begin{matrix}(C^5H^9CH^3)''\\ CH^3\\ CH^3\\ OH\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right. + H^2O + C^5H^8$$

En distillant l'hydrate de triméthylpipérylammonium avec un excès d'acide acétique glacial, il ne se forme pas, comme on pourrait le croire, l'éther acétique d'un alcool correspondant au pipérylène, mais bien de l'acétate méthylique et de l'acétate de diméthylpipéridine :

$$N\left\{\begin{matrix}(C^5H^9CH^3)''\\ CH^3\\ CH^3\\ OH\end{matrix}\right. + 2\left\{\begin{matrix}CH^3\\ COOH\end{matrix}\right\} = \left(N\left\{\begin{matrix}CH^3C^5H^9\\ CH^3\end{matrix}\right. , C^2H^4O^2\right) + \begin{matrix}CH^3\\ |\\ COOCH^3\end{matrix} + H^2O$$

Nous avons vu plus haut qu'on pouvait donner à la diméthylpipéridine la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9\\ CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right\}N$$

ou :

$$\left.\begin{matrix}(C^5H^9CH^5)''\\ CH^3\end{matrix}\right\}N$$

Nous allons donner les raisons qui nous ont fait adopter la seconde formule. En faisant passer à travers la base libre, bouillant à 118 degrés, un courant d'acide chlorhydrique sec, il se forme d'abord le chlorhydrate, qui fond à une température peu élevée ; en chauffant davantage, il se dégage du chlorure de méthyle en abondance et le sel se solidifie de nouveau. En continuant à chauffer, l'action devient irrégulière, le chlorure de méthyle est accompagné d'un hydrocarbure non saturé que le brome peut déceler, et le résidu contient beaucoup de chlorure d'ammonium. Si on a opéré avec précaution, on obtient, en mettant la base formée en liberté au moyen d'un alcali, un liquide incolore,

bouillant à 107 degrés, qui présente tous les caractères de la monométhylpipéridine (1), à laquelle on peut donner la formule :

$$\overset{(a)}{\left.\begin{matrix}(C^5H^{10})'' \\ CH^3\end{matrix}\right\}N} \qquad \overset{(b)}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9CH^3)'' \\ H\end{matrix}\right\}N}$$

D'après la formule (*a*), l'iodure de méthyle devait donner, avec la méthylpipéridine, le corps :

$$\left.\begin{matrix}(C^5H^{10})'' \\ CH^3 \\ CH^3 \\ I\end{matrix}\right\}N$$

tandis que si on adopte la formule (*b*), il doit se former un corps plus riche en méthyle :

$$\left.\begin{matrix}(C^5H^9CH^3)'' \\ CH^3 \\ CH^3 \\ I\end{matrix}\right\}N$$

Or, l'expérience montre que c'est le premier de ces corps qui se forme ou, en d'autres termes, que la méthylpipéridine se comporte comme une base tertiaire. Ceci démontre en même temps la constitution de la diméthylpipéridine. Si c'est une base tertiaire avec trois groupes monoatomiques $C^5H^9(CH^3)^2N$, il doit se former par élimination d'un groupe méthyle une amine secondaire $(C^5H^9)(CH)^3HN$, avec deux groupes monoatomiques. Si la base primitive était au lieu, une amine tertiaire avec un groupe monoatomique et un groupe triatomique, c'est-à-dire $(C^5H^9CH^3)''(CH^3)N$, il pouvait se former, par élimination d'un groupe méthyle ou une base secondaire ou une base tertiaire :

$$(C^5H^9CH^3)''HN \qquad \text{ou} \qquad (C^5H^{10})''CH^3N$$

L'action de l'iodure de méthyle a montré qu'on avait affaire à une base tertiaire.

On peut donc déduire des recherches précédentes que dans la formation de la diméthylpipéridine, le groupe méthyle entre dans le reste C^5H^{10}, duquel il est de nouveau éliminé sous l'action de l'acide chlorhydrique.

D'après Hofmann, ces faits ne s'accordent guère avec la formule admise pour la pipéridine :

```
      CH²
     /  \
  CH²   CH²
   |     |
  CH²   CH²
     \  /
      NH
```

On ne comprend pas bien, d'après lui, pourquoi, contrairement à ce qui se passe avec l'aniline, la méthylation dans le noyau n'ait lieu qu'une seule fois et que déjà, au second essai de méthylation, la molécule se scinde en donnant de la triméthylamine.

On pourrait aussi s'attendre à la formation du corps :

```
      CH²
     /  \
  CH²   CH²
   |     |
   CH == CH
```

par élimination de l'azote à l'état de triméthylamine.

(1) D'après Hofmann, la monométhylpipéridine bout à 107, et non à 118 degrés, ainsi que l'indique Cahours qui avait entre les mains un produit impur.

Un hydrocarbure de cette constitution ne devrait pourtant fixer que 2 atomes de brome, tandis que le pipérylène en fixe 4.

Il se peut que l'interprétation de M. Hofmann soit juste, mais M. Kœnigs pense qu'on peut expliquer les choses d'une manière un peu différente.

Avec son amabilité ordinaire, il nous autorise à exposer ici ses idées qu'il émet toutefois sous toutes réserves.

En admettant pour la pipéridine la formule de structure précédente, l'hydrate de diméthylpipérylammonium devient :

CH^2
/ \
CH^2 CH^2
| |
CH^2 CH^2
\ /
N
/ | \
CH^3 OH CH^3

La décomposition, sous l'influence de la chaleur, peut s'expliquer ainsi :

CH^2 / \ H^2C CH^2 | H^2C CH^2 \ N / | \ CH^3 OH CH^3 $- H^2O =$ CH^2 / \ H^2C CH | ‖ H^2C CH^2 | $N(CH^3)^2$

Hydrate de triméthylpipérylammonim. — Diméthylpipéridine.

La retransformation de la diméthylpipéridine en méthylpipéridine :

CH^2
/ \
CH^2 CH^2
| |
H^2C CH^2
\ /
N
|
CH^3

sous l'influence de l'acide chlorhydrique semble d'abord étrange, mais pourtant plus facile à admettre que l'hypothèse qui attribue à la diméthylpipéridine un groupe CH^3 uni au carbone ; ce serait plutôt le méthyle uni à l'azote qui serait éliminé par l'HCl à l'état de CH^3Cl, et il devrait se former une méthylpipéridine, base secondaire isomère de celle obtenue avec l'iodure de méthyle et de pipéridine.

D'après notre hypothèse, la formation du pipérylène a lieu de la manière suivante :

CH^2 / \ H HC CH | ‖ H^2C CH^2 \ N OH CH^3 CH^3 CH^3 $= N(CH^3)^3 + H^2O +$ CH^2 / \ HC CH ‖ ‖ H^2C CH^2

Hydrate de triméthylpipérylammonium. — Pipérylène.

Cette élimination de triméthylamine rappelle la décomposition de la nitrosodiméthylaniline sous l'influence des alcalis. La formule qui résulte, pour le pipérylène, de l'équation précédente, s'accorde avec le fait qu'il peut fixer 4 atomes de brome.

Les résultats de M. Hofmann ne pouvaient pas être prévus en admettant la formule de constitution qui envisage la pipéridine comme un produit d'addition de la pyridine, mais ils ne la contredisent pas absolument, car des phénomènes semblables ont déjà été observés. Nous citerons comme exemple la réduction des acides pyridinocarboxyliques en acides non-azotés.

Hofmann a soumis la coniine à des recherches analogues; les résultats auxquels il est arrivé sont à peu près les mêmes que pour la pipéridine. Nous allons donc les résumer en quelques lignes.

La formule de la coniine n'est pas, comme on a cru jusqu'ici, $C^8H^{15}N$, mais $C^8H^{17}N$; sa nature secondaire étant établie avec certitude, on peut l'écrire $(C^8H^{16})''HN$; la modification de la formule généralement adoptée pour la coniine explique le fait que la paraconiine de Schiff n'est pas identique avec la coniine.

Iodure de diméthylconylammonium : $(C^8H^{16})'')(CH^3)^2NI$. Il forme de beaux cristaux blancs que l'on obtient en traitant la coniine par l'iodure de méthyle. L'oxyde d'argent humide le transforme en hydrate qui, distillé, fournit la :

Diméthylconiine $(C^8H^{15}CH^3)''(CH^3)N$, base liquide, incolore, à odeur particulière, rappelant très-faiblement la coniine et qui bout à 182 degrés. La coniine pure bout à 167-169 degrés. La diméthylconiine donne un sel double de platine qui cristallise en belles aiguilles qui fondent au bain-marie en un liquide orange rouge foncé, sans se décomposer. Traitée par l'iodure de méthyle, la diméthylconiine fournit l'

Iodure de triméthylconylammonium $(C^8H^{15}CH^3)''(CH^3)^2NI$, sel excessivement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. L'hydrate correspondant, soumis à la distillation sèche, donne lieu aux réactions suivantes :

$$(1)\qquad \underbrace{(C^8H^{15}CH^3)''(CH^3)^2\overset{v}{N}(OH)}_{\text{Hydrate de triméthylconylammonium.}} = \underbrace{(C^8H^{15}CH^3)''(CH^3)\overset{'''}{N}}_{\text{Diméthylconiine.}} + CH^3OH$$

$$(2)\qquad \underbrace{(C^8H^{15}CH^3)''(CH^3)^2\overset{v}{N}(OH)}_{\text{Hydrate de triméthylconylammonium.}} = \underbrace{(CH^3)^3N}_{\text{Triméthylamine.}} + \underbrace{C^8H^{14}}_{\text{Conylène.}} + H^2O$$

Le conylène est un liquide incolore, réfringent, à odeur particulière assez agréable. Il bout à 125 degrés. Cet hydrocarbure est identique avec le conylène obtenu par Wertheim en faisant agir l'anhydride phosphorique sur l'azoconhydrine ou nitrosoconiine. Ce dernier corps s'obtient par l'action de l'acide nitreux sur la coniine :

$$\underbrace{(C^8H^{16})''NH}_{\text{Coniine.}} \qquad \underbrace{(C^8H^{16})''N(NO)'}_{\text{Azoconhydrine ou nitrosoconiine.}}$$

Cette identité est une nouvelle preuve de la nouvelle formule de la coniine, car la formule attribuée par Wertheim au conylène ne peut être révoquée en doute, cet auteur ayant préparé beaucoup de dérivés de cet hydrocarbure.

Cette nouvelle formule a encore l'avantage de permettre d'envisager la coniine comme un homologue de la pipéridine. En effet, les caractères et les réactions chimiques de ces deux bases sont presque identiques et même leur action physiologique présente, d'après les recherches de M. Kronecker, de profondes analogies, quoique l'action toxique de la coniine soit incomparablement plus intense; les deux bases agissent sur le système nerveux; mais tandis que la coniine est plutôt un agent paralysant la pipéridine est un anesthésique.

Il s'agit maintenant d'opérer la synthèse de ces bases et tout d'abord de transformer les hydrocarbures en corps basiques par addition d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^5H^8}_{\text{Pipérylène.}} + H^3N = \underbrace{C^5H^{11}N}_{\text{Pipéridine.}}$$

$$\underbrace{C^8H^{14}}_{\text{Conylène.}} + H^3N = \underbrace{C^8H^{17}N}_{\text{Coniine.}}$$

Sur la constitution de la cinchonine.

(Voir numéro d'octobre, page 922.)

On ne savait pas jusqu'ici de quelle manière l'oxygène était relié aux différents groupes atomiques dans les bases du quinquina. Les récents travaux de Hesse (34) ont éclairci la question; ce savant a démontré définitivement que la cinchonine, la cinchonidine et l'homocinchonidine contiennent un groupe (OH), ainsi que la quinine et la quinidine, qui renferment en outre chacune une fois le groupe méthoxyle (OCH^3). Ainsi donc, la quinine est à la cinchonine ce que l'anisol est à la benzine.

M. Kœnigs (35) a soumis le corps obtenu par lui en traitant le chlorure de cinchonine avec la potasse alcoolique, et qu'il nomme *cinchène* (voir page 932), à une étude approfondie dont voici les résultats.

La cinchène jouit de propriétés basiques; il fond à 123-125 degrés et se volatilise sans décomposition si on le chauffe avec précaution. Il cristallise dans la ligroïne en jolies lamelles incolores appartenant au système rhombique.

En chauffant le cinchène pendant à peu près huit heures à 220 degrés avec de l'HCl concentré, il se dégage à l'ouverture des tubes un gaz brûlant avec une flamme verte (chlorure méthylique), ce qui indique que le corps contient un groupe méthyle uni à l'azote; il se forme également dans la réaction de l'ammoniaque et on peut aussi déceler des traces d'amine primaire. Le produit final de la réaction est une nouvelle base que l'auteur nomme *apocinchène* et qui répond à la composition exprimée par la formule $C^{18}H^{17}NO$.

Elle se forme donc par fixation d'une molécule d'eau et élimination d'une molécule de méthylamine qui, à son tour, est scindée par l'acide chlorhydrique en chlorure de méthyle qui se dégage et en ammoniaque qui reste unie à l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^{19}H^{20}N^2}_{\text{Cinchène.}} + H^2O - NH^2CH^3 = \underbrace{C^{18}H^{17}NO}_{\text{Apocinchène.}}$$

L'apocinchène se sépare dans les tubes à l'état de sel chlorhydrique jaune, cristallin, peu soluble. Il fond à 209-210 degrés et peut se volatiliser sans décomposition. C'est une base faible qui présente les caractères d'un amido-phénol; ses sels sont décomposés par l'eau; ses solutions alcalines sont décomposées par l'acide carbonique.

Oxydé avec du mélange chromique, l'apocinchène donne de l'acide cinchonique, de l'acide carbonique et des acides volatils non décomposés, qui contiennent un peu d'acide acétique. Dans la formation de l'apocinchène, c'est donc le reste correspondant à l'éthylpyridine du cinchène qui a perdu l'azote à l'état d'ammoniaque ou de méthylamine.

L'élimination nette de l'azote des dérivés pyridiques a été réalisée dans plusieurs travaux que nous avons souvent eu occasion de citer dans le cours de cet écrit. Ils démontrent que c'est surtout lorsque le noyau pyridique est réduit qu'il est facilement attaqué par les oxydants. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, la pipéridine, qui représente une pyridine complètement réduite, est facilement oxydée à froid par le permanganate, sans donner trace de pyridine.

On peut donc admettre que le cinchène et la cinchonine contiennent, en dehors du noyau quinolique, un reste pyridique réduit qui contient un groupe méthyle uni à l'azote; ce groupe est rendu ainsi tertiaire.

En effet, l'acide nitreux est sans action sur le cinchène, la cinchonine et la quinine, ce qui prouve que toutes ces bases contiennent les deux azotes à l'état de groupe tertiaire.

L'apocinchène contient encore un groupe (OH) qui doit se trouver en dehors du reste quinolique, puisqu'il fournit de l'acide cinchonique par oxydation; il semble donc contenir un reste phénolique.

Fondu avec la potasse, l'apocinchène fixe 1 atome d'oxygène et donne l'*oxyapocinchène*

$C^{18}H^{17}NO^{2}$ qui cristallise bien dans l'alcool, fond à 267 degrés et sublime sans décomposition; il se dissout facilement dans les alcalis et est précipité de ses solutions par les acides minéraux. L'auteur pense que l'on peut envisager le cinchène comme résultant de l'union d'une méthyltétrahydroquinoline $C^{10}H^{13}N$ avec la quinoline $C^{9}H^{7}N$.

On sait, en effet, qu'une union analogue de deux restes quinoliques se produit en traitant la quinoline par le sodium.

Le mode d'union doit être semblable à celui des deux restes pyridiques dans la nicotine qui, d'après les recherches de Cahours et Etard, doit être envisagée comme une dipyridine réduite.

Finalement, on a déjà vu que la cinchonine est au cinchène ce que le camphre est au cymène, et il est probable que l'oxygène est uni au noyau benzénique du reste quinolique réduit et non au noyau quinolique normal.

NOTES ET ADDITION

Bibliographie.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 2310.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. XCII, p. 1140, et *Moniteur scientifique*, juin, p. 570.
(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 1829.
(4) *Idem*, 1879, p. 2093.
(5) *Annalen der Chemie*, t. CCVI, p. 24 et suiv.
(6) *Idem*, t. CXCV, p. 148.
(7) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 2041.
(8) *Idem*, 1881, p. 235.
(9) *Idem*, 1881, p. 330.
(10) *Idem*, 1881, p. 446.
(11) *Idem*, 1881, p. 637, 723, 893.
(12) *Idem*, 1881, p. 1905.
(13) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 9.
(14) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 723 et 893.
(15) *Idem*, 1880, p. 1635; 1881, p. 310.
(16) *Idem*, 1881, p. 889.
(17) *Idem*, 1881, p. 915.
(18) *Monatshefte für Chemie*, 1880, p. 862.
(19) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 442 et 1366.
(20) *Monatshefte für Chemie*, 1881, p. 29.
(21) *Idem*, 1881, p. 57.
(22) *Chemical News*, t. XLIII, p. 145.
(23) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 1939.
(25) *Idem*, 1880, p. 2045.
(26) *Idem*, 1880, p. 2310 et suiv.
(27) *Monatshefte für Chemie*, 1881, p. 139.
(28) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1880, p. 2034, 2048 et 2165; 1881, p. 67, 90 et 133.
(29) *Idem*, 1881, p. 645 et 974.
(30) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCVII, p. 219.
(31) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 1497.
(32) *Idem*, 1881, p. 494, 659 et 705.
(33) *Annales de chimie et de physique*, [3], t. XXXVIII, p. 76.
(34) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCV, p. 314.
(35) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1881, p. 1852.

SUR L'INFLUENCE DES POUSSIÈRES DE CHARBON

DANS LES EXPLOSIONS DES MINES DE CHARBON

Par M. Arel,

Chimiste au département de la guerre, etc.

Le 19 novembre 1880, j'ai reçu de M. Thomas Bell, inspecteur des mines de Sa Majesté dans le district de Durham, avis de l'envoi d'un ensemble d'échantillons de poussière, recueillis à la mine de Seaham, après l'explosion du 8 septembre 1880; lui, ses aides et la Commission exécutive des mineurs à Durham m'adressaient cette collection à Woolwich. Conformément à mon désir, ajoutait-on, de plus grandes quantités des mêmes échantillons m'avaient été expédiées à la mine de Garswood Hall, près de Vigan, pour être de ma part l'objet d'une expérimentation particulière; on exceptait trois matières, probablement consumées par l'explosion; on n'avait retiré que de faibles quantités à cet égard.

Ci-jointe est la table explicative des échantillons accompagnant la lettre de M. Bell.

Un Mémoire, contenant quelques autres particularités relatives à ces échantillons, me parvenait ensuite de la part de M. Bell, avec une esquisse de la mine; des caractères, correspondant aux marques des échantillons, indiquaient les emplacements où ceux-ci avaientété trouvés.

Les treize échantillons adressés à Woolwich ont été, en premier lieu, séchés à la température de 100° Farhenheit, et passés à travers un tamis de cinquante mailles au pouce, pour l'élimination de parcelles grossières, parfois nombreuses dans les spécimens.

I

La table ci-jointe présente les résultats dus à l'examen chimique, mécanique et microscopique des parties les plus fines ou tamisées.

Il y a des différences considérables entre les quantités de poussière de charbon des divers échantillons. L'échantillon X, recueilli des cribles, a été reconnu presque entièrement composé de charbon. On l'a adopté comme le type de la composition de la poussière de charbon de cette mine, et il a servi de base (voir la table) à une évaluation grossière, suffisante pour une comparaison pratique, relativement à la proportion de poussière de charbon existant dans les nombreux autres échantillons de poussière tamisée.

D'après cette comparaison, la poussière de charbon réelle des autres échantillons était d'environ 96 à 54 parties pour 100 dans la poussière tamisée, séchée à 100° Fahrenheit.

Les échantillons K, L, recueillis à la courbe, sur le Stone Drift, près des catégories n^{os} 1 et 12, se composaient principalement de poussière de charbon. Les échantillons pris aux étais et pierres au bord de l'Engine Plane (S) n° 1 au-delà de l'extrémité du stone Drift n° 1, troisième chemin de l'Est (V) et auprès de l'Engine Maudlin (M), contenaient également de notables proportions de charbon. L'échantillon extrait au n° 3, Hutton Seam, chemin sud (N), renfermait, d'autre part, du charbon pour un peu plus de la moitié de son poids. Cet échantillon offre un intérêt spécial, et on en conviendra plus loin, relativement à la question de l'influence de la poussière sur le fait de déterminer ou d'aggraver les explosions de mines de charbon.

L'examen microscopique des parties des échantillons avait pour objet particulier de découvrir en elles les parcelles affectées par la chaleur. On n'a point trouvé des parcelles de ce genre dans les échantillons K et L (pris à la courbe au Stone Drift), dans l'échantillon M (recueilli près de l'Engine Maudlin), V (recueilli au-delà de l'extrémité du Stone Drift, n° 3, chemin de l'Est), ni dans l'échantillon X (recueilli des cribles). Quelques par-

celles de l'échantillon H, du chemin sud, n° 3, Hutton Seam, semblaient, malgré un caractère assez vague, avoir subi l'action de la chaleur; tel était le cas de l'échantillon O, provenant du plancher de l'Old Incline. Quelques parcelles de l'échantillon P, de même provenance (obtenu par grattage sur les charpentes et pierres plates), fournissent une preuve plus décisive, des traces plus sensibles de l'exposition à une haute température. Les cinq autres échantillons contenaient des parcelles de poussière réduites en coke, la proportion étant relativement faible dans les échantillons (U) retirés du plancher au n° 1 Stone Drift, troisième chemin de l'Est, et dans les échantillons S, extraits des appuis et pierres du côté du n° 1, Engine Plane; mais il y en avait abondamment dans l'échantillon R, de même provenance, dans Q (recueilli sur les pierres plates en tournant les portes de Polka), et dans T, extrait du plancher au n° 1, sur la route qui traverse.

Le Mémoire de M. R. S. Wright, qui m'est parvenu dans la lettre du sous-secrétaire d'État, datée du 4 novembre 1880 (et il est joint à ce rapport), indiquait les points à élucider par l'examen des échantillons de poussière ; selon lui, les échantillons de poussière brûlée seraient analysés en vue de reconnaître si telle poussière brûlée est :

1° La cendre, le produit de poussière brûlée par une explosion de gaz, ou bien,

2° Le résidu ou produit de poussière s'étant brûlée elle-même en éclatant (avec ou sans explosion de gaz, tandis qu'elle flottait dans l'air).

Le sens attaché à cette expression : *brûlée en éclatant*, n'est pas très clair; mais on le détermine une bonne fois en se reportant à cette partie du mémoire :

1° Quelques parcelles de poussière de charbon, en maints échantillons, offraient à la description des traces d'exposition à une haute température; cependant, les échantillons Q et R sont les seuls susceptibles d'être décrits comme poussière *brûlée*; même, ils contenaient respectivement 7 et 14,5 pour 100 de substances volatiles, sans compter 3,67 et 4,2 pour 100 d'eau, qui n'était pas à 100° Fahrenheit, et, conséquemment, ils se composaient en partie de poussière non brûlée;

2° Dès lors, l'un ou l'autre cas a eu lieu : ou les parties supérieures, superficielles de ces échantillons, dans les positions où l'on a recueilli les tas de poussière, ont été atteintes par la chaleur de l'explosion, les parties sous-jacentes restant indemnes, ou bien des portions de poussière suspendues dans l'air lors de l'explosion, partiellement brûlées, soit en prenant part au développement et à la propagation du phénomène, soit par suite de leur exposition à la chaleur de l'explosion, se sont déposées ultérieurement au sommet des petites collines de poussière non brûlées. Dans l'un ou l'autre cas, la poussière brûlée vient évidemment à être mêlée, au moment où l'on la ramasse, avec une quantité plus ou moins dominante de poussière non brûlée, sur laquelle elle s'est, à un moment donné, déposée ou produite en couche mince.

3° L'examen chimique et microscopiques des échantillons de poussière recueillis à la mine de Seaham, en novembre dernier, ne pouvaient, en conséquence, donner à conclure aucunement dans quelle mesure la poussière avait pris part à la production, au développement et à la transmission de l'explosion.

4° D'autre part, l'examen révélait ceci :

(*a*) Les échantillons de poussière recueillis sur les divers points de la mine présentaient des différences éminemment notables dans la proportion de poussière et autres substances, comme dans leur état mécanique;

(*b*) Après l'explosion, il y avait de la poussière de coke ou partiellement brûlée, toutefois en quantité non considérable, en plusieurs points très éloignés les uns des autres et en divers sens, témoin l'échantillon U, extrait du bord du Stone Strift, fosse n° 1; l'échantillon P, provenant du plancher de l'*old incline;* R, provenant de la voie sud, veine Hutton, et S, venant du n° 1, à la route qui traverse;

(*c*) Les échantillons K, L et M, recueillis à la courbe au *stone drift* et au voisinage de l'Engine Maudlin, c'est-à-dire en des points pris de préférence et plus rapprochés du point

TABLEAU I

PARTICULARITÉS relatives aux échantillons de poussière de charbon recueillis à la mine de Seaham

(15 ET 16 NOVEMBRE 1880.)

ÉCHANTILLON	PROVENANCE	Coke renfermant de la cendre.	Cendre.	Matière volatile renfermant de l'eau.	Eau mécanique donnée à 300° Fahrenheit.	Matière volatile moins l'eau mécanique.	Pourcentage approximatif de poussière de charbon dans l'échantillon. Poussière de charbon contenant 10 pour 100 de cendre et 1 pour 100 d'humidité.	Couleur des échantillons. Du noir au gris.	Pourcentage de poussière passant à travers un tamis de 80 mailles au pouce. Après avoir passé à travers un tamis de 50 mailles au pouce.
†K.	Du plancher de la courbe au stone drift.....	78.39	14.96	21.6	21.65	18.96	93.39	2	98.8
L*	De la courbe au stone drift..................	79.24	12.00	20.76	3.07	17.69	95.93	2	100.0
†M.	Des environs de l'Engine Maudlin; aurait été atteint par l'explosion....................	79.55	25.31	20.45	5.28	15.17	80.41	2	84.3
†N.	Du n° 3, weine Hutton, route sud..........	85.50	55.41	14.50	1.81	12.69	53.78	8 légèrement gris	81.4
†O.	Du plancher old incline....................	82.21	37.43	17.79	3.63	14.16	69.94	4	85.7
P*.	Du plancher old incline, obtenu par grattage en général sur les charpentes enlevées dans l'explosion et en partie sur les pierres plates.	86.86	42.50	13.14	3.67	9.47	64.83	3	92.5
Q.	Obtenu par grattage sur pierres plates, etc.; en retournant le côté des portes de Polka.	89.15	34.22	10.83	3.67	7.18	73.11	3	100.0
†R.	Du côté de l'engine plane au long con tour...	81.27	37.36	18.73	4.21	41.52	69.43	7 brun grisâtre	74.3
†S.	De même, des appuis et pierres............	80.16	24.13	19.84	2.64	17.20	84.23	3	94.7
†T.	Du plancher au n° 1 en suivant le chemin...	79.40	36.44	20.60	4.40	16.50	70.46	7 brun grisâtre	77.9
†U.	Du plancher au stone drift, fosse n° 1, troisième chemin est.......................	80.60	40.92	19.40	2.91	16.49	67.17	6	80.9
†V.	Du fond, trois colonnes au delà du bout du stone drift, dans la 3e route est, fosse n° 1.	76.55	24.87	23.45	3.21	20.24	82.92	5	85.6
†X.	De un et deux cribles, accumulé probablement peu à peu et après une longue période.	79.72	10.25	20.28	1.00	19.28	99.75	1 noir	100.0

Examen microscopique.

K. — Parcelles reluisantes et dures, de grandeur variée; très-peu de minérales.

L. — De grandeur uniforme, bien plus fines que K, toutes reluisantes et dures, très-peu de minérales.

M. — Grosses parcelles dures, mêlées de fragments minéraux.

N. — Très-peu de grosses parcelles de poussière de charbon et une petite proportion de parcelles très-fines; quelques-unes semblent avoir subi la chaleur. Dans la composition entrent pour beaucoup du sable fin et autres parcelles minérales.

O. — Quelques parcelles minérales grossières et parcelles de charbon grossières en grande partie recouvertes de poussière grisâtre; la majeure partie se compose de fines parcelles brillantes; quelques-unes des parcelles les plus grossières semblaient à l'état de coke.

P. — Fines parcelles, de grandeur plus uniforme que O; certaines parcelles grossières minérales. Quelques parcelles de charbon ont été éprouvées par la chaleur.

Q. — Parcelles en grand nombre adhérant les unes aux autres, moins reluisantes que les autres échantillons, poussière fine évidemment collée après elles. Nombre des parcelles ont subi l'action de la chaleur.

R. — Grande quantité de parcelles minérales grossières, un peu de parcelles de poussière de charbon et beaucoup de coke.

S. — Quelques parcelles minérales tant soit peu grossières; quantité relativement grande de poussière de charbon également divisée; quelques échantillons ont été éprouvés par la chaleur.

T. — Ce ne sont que parcelles absolument grossières de charbon, de coke et minéraux, point de poussière vraiment fine.

U. — Parcelles grossières de charbon et minéraux, avec sable fin et parcelles de poussière de charbon adhérentes. Grandes variétés dans le volume.

V. — Parcelles tout à fait grossières, principalement du charbon. Un peu de poussière fine; quelques parcelles de bois et de paille.

X. — Parcelles de poussière de charbon, fines et très-uniformes. Point de parcelles minérales observées.

d'échauffement lors de l'explosion, ne fournissaient aucune trace évidente de l'action d'une haute température. Quant aux points 1 et 2 A du Mémoire de M. Wright, aucun examen, ni chimique ni microscopique, ne pouvait marquer une différence caractéristique entre *la cendre ou produit de poussière brûlée par explosion de gaz et celle qui s'était elle-même brûlée par explosion, avec ou sans explosion de feu grisou, en étant suspendue dans l'air.* Dans le dernier cas, la quantité de poussière en suspension dans l'air, qu'il y ait ou non explosion de feu grisou, peut rencontrer une proportion d'oxygène atmosphérique suffisante, excédante, capable de brûler les éléments inflammables des parcelles de charbon ; alors ces dernières *pourraient* être *complétement* réduites en coke et même partiellement *en cendres.* Cependant, la plénitude de ce résultat dépendrait beaucoup de la combustibilité et de la subtilité de la poussière, de la rapidité de l'explosion et de la quantité de chaleur développée. Ce qui est plus que probable, c'est que, en thèse générale, une grande quantité de poussière de charbon suspendue dans l'air lors d'une explosion de vapeur ou d'une explosion résultant peut-être de la seule action de la poussière de charbon, ne serait que partiellement réduite en coke ; tel serait le cas des dépôts de poussière de charbon exposés à la chaleur et à la flamme d'une explosion de feu grisou.

En pareil cas, si le charbon est durcissant et que la poussière contienne tant soit peu de substance étrangère, une croute, une agglutination de poussière réduite partiellement en coke peut se former; mais qu'il n'y ait pas eu de telles concrétions dans les échantillons de la mine de Seaham ; que cet effet particulier de la chaleur ne se soit pas produit dans les localités où les échantillons ont été pris, cela est contestable, car de la poussière réduite en coke sous cette forme spéciale peut être revenue à l'état de poussière, par suite du maniement, du transport, etc., des échantillons.

Les dix gros échantillons de poussière envoyés à Brynn de Seaham (de plus faibles parties ont été reçues à Woolwich et examinées ; celles-ci sont marquées + dans le tableau) se sont tous trouvés plus ou moins humides ; et comme on n'avait pas à la mine des moyens de dessiccation autres que l'application d'une chaleur excessive, on les a expédiés à Woolwich ; là, on les a séchés avec soin dans une étuve à centre desséchant, à la Fonderie Shell Royal Arsenal, et on les a tamisés pour en séparer toutes les parcelles grossières ; les échantillons tamisés ont été empaquetés pour être à l'abri de l'humidité et renvoyés à Brynn pour l'expérimentation.

On a comparé les échantillons l'un avec l'autre, également avec des échantillons de poussière de charbon provenant de différentes mines où ont eu lieu récemment de fortes explosions; on s'est rendu compte de la proportion de gaz dans l'air qu'une suspension de chaque échantillon dans le mélange gazeux amènerait à explosion, au contact de la flamme nue d'une lampe de Davy.

En ce sens, on est arrivé à évaluer sérieusement la sensibilité comparative ou le caractère comparativement dangereux des divers échantillons de poussière.

Les résultats de cette comparaison sont signalés dans la deuxième partie de cette étude.

II

L'influence des dépôts de poussière de charbon dans les mines sur l'étendue des explosions de feu grisou a d'abord attiré l'attention de Faraday et de Lyell en 1845, puis est devenue l'objet de quelques expériences en France (1867), de la part de M. Verpilleux; ce dernier en est a venu à conclure le rôle important de la poussière de charbon dans les explosions de mines de charbon.

La question a été étudiée d'une manière plus approfondie en France à l'aide d'expériences sur petite échelle par M. Vital, en 1875, lors d'une enquête établie sur la nature et la cause d'une explosion qui avait eu lieu l'année précédente dans la mine de Campagnac, à un endroit où ne s'était jamais révélé le feu grisou.

A ce propos, un examen relatif au gaz avait été fait par le Directeur avec la lampe Mueseler, précisément avant que le feu ne fût mis à la charge de plomb. Le premier coup étant parti, on en chargea un deuxième; la mèche avait été consumée, les hommes s'étaient écartés lorsque, au bout de peu de secondes, une violente explosion éclata, et les ouvriers virent *une large traînée de flamme rouge* qui s'avançait sur eux. Après avoir examiné la nature de la poussière amassée dans la mine et institué certaines expériences sur petite échelle, en vue de s'assurer si, et dans quelle mesure, la flamme issue d'une petite charge de poudre s'agrandissait, en étant projetée à la manière de la flamme issue d'une charge de plomb, dans de l'air contenant en suspension de fine poussière de charbon, M. Vital formula les conclusions suivantes : La poussière fine de charbon est très-riche en éléments volatils, inflammables; elle est susceptible de prendre feu sous le coup d'une explosion; les parties du charbon se décomposent successivement et forment avec l'air des mélanges explosibles; par là le feu se propage; l'intensité ou la violence de l'embrasement tient beaucoup aux propriétés physiques de la poussière, finesse, etc. Autre fait qu'il a mis également en évidence : une explosion de feu grisou, au moment où elle se produit d'une manière presque instantanée, enflamme ou décompose une petite quantité de poussière de charbon soulevée par l'explosion, et le phénomène de l'explosion se propage quand cesse l'explosion du feu grisou. Bientôt après les recherches de M. Vital à ce sujet, M. W. Galloway commença une série d'expériences importantes sur plus vaste échelle, en vue de déterminer l'influence de la poussière de charbon dans les explosions de mines; il en communiqua les résultats à la Société Royale dans deux Mémoires, en 1876 et 1879.

Voici les conclusions où s'arrêta M. Galloway à la suite des expériences décrites dans son premier Mémoire : un mélange d'air et de poussière de charbon spéciale, laquelle avait subi un examen chimique et une expérimentation réelle, ne s'enflammait pas sous la pression et à la température ordinaires, mais la présence dans l'air d'une très-faible proportion de feu grisou, présence impossible à constater avec la lampe de Davy, même pour le plus habile observateur, rendait cette poussière inflammable et l'amenait à brûler librement avec flamme rouge et fumeuse. En conséquence, une explosion née d'une manière quelconque, dans une mine sèche et poudreuse, pouvait s'étendre au point d'éloigner le travail d'exploitation, là même où l'on ne soupçonnait pas le moins du monde la présence du feu grisou.

Aux termes du second Mémoire de M. Galloway, l'air sortant d'une mine où le charbon émettait une grande quantité de feu grisou, comme il y a lieu pour la mine de Liwynipia dont l'air sorti en contient à peu près de 2 à 2 $^1/_2$ pour 100, peut devenir inflammable

par l'addition de poussière de charbon. Il a également décrit les expériences selon lesquelles la flamme développée par une explosion de feu grisou, sur le point particulier d'une mine, pouvait se propager, en une certaine mesure, grâce au charbon soulevé et suspendu sous le coup de l'explosion dans l'air traversant une mine, même à défaut complet de feu grisou dans cet air.

L'appareil inventé par M. Galloway pour les dernières expériences est fort ingénieux, mais sa composition est-elle réellement parfaite? Peut-être de faibles quantités de feu grisou s'échappent, avant l'explosion, de cette partie de l'appareil où le mélange gazeux est préparé et allumé, et pénètrent dans le conduit où la poussière de charbon est en suspension et où est projetée la flamme de l'explosion.

Des expériences étendues ont été entreprises et sont encore en cours, à la mine de Harton, sous la direction de M. Lindsay-Wood et du professeur Frere-Marreco, également à la métallurgie des Gros-Chênes par un comité de l'Institut des ingénieurs de Chesterfield et Derbyshire, sur la manière dont se comporte l'air contenant de la poussière de charbon en suspension et se mouvant à différentes vitesses, lorsqu'il est soumis à l'action d'une lampe, ou d'une flamme à gaz, ou d'un éclat de lumière produit par la petite décharge d'un pistolet ou canon chargé à poudre dans l'atmosphère pleine de poussière de charbon. Les appareils employés dans ces expériences et dans quelques-unes de celles de M. Galloway se ressemblent au point de vue de la construction générale ; ils diffèrent pour les dimensions et quelques autres détails. Ils consistent en coffres, canaux ou galeries longues et en bois, percées de fenètres devant servir de points d'observation, avec portes en relief, clapets et autres dispositions destinées à amortir les blessures de l'appareil lors des explosions; avec aménagements pour maintenir des courants d'air à différentes vitesses et entretien d'air et de gaz de charbon ou de feu grisou dans des proportions définies; avec adaptation (en quelques cas) pour élever la température de l'air qui traverse le coffre ou canal et pour introduire de la poussière de charbon dans l'appareil de façon qu'elle flotte dans le courant d'air et de gaz. On a tenté aussi des efforts, à l'aide de ces appareils, en vue d'obtenir des valeurs comparatives de la force déployée par différentes explosions. La hauteur et la largeur des conduits ou galeries employés par les différents expérimentateurs variaient de 12″ × 6″ à 18″ × 15″. Leur longueur a différé grandement : M. Galloway a employé des conduits longs d'environ 19 pieds et 80 pieds; dans les expériences de Harton, la longueur de la galerie était de 42 pieds à partir du semoir de poussière, et il y avait une galerie parallèle à retour longue de 39 pieds; dans l'appareil de Chesterfield, la longueur de la galerie à partir du semoir était de 62 pieds à peu près.

Dans les nombreuses expérimentations exécutées à la mine de Harton où l'on exposait des flammes nues à des courants d'air chargé de poussière de charbon et où l'on allumait un petit canon en guise des décharges ordinaires, placé dans différentes positions sous tels courants d'air, on ne voit pas qu'on ait positivement obtenu une propagation de la flamme par la poussière de charbon.

D'autre part, le Comité de Chesterfield penserait être d'une évidence incontestable que la flamme traverse un mélange de poussière de charbon et d'air en l'absence d'aucune trace de feu grisou.

A la mine Hall-Garswood, de MM. Smethurst, Hoyle et Grime, à Brynn, près de Wigan, une abondante et continuelle quantité de gaz de fosse émane à la surface, et a été utilisée par M. William Smethurst dans maintes expériences notables relativement à la manière dont se comportent différentes lampes de sûreté dans les mélanges de gaz explosibles, à l'aide d'un appareil semblable pour la construction générale à ceux qui viennent d'être décrits.

La Commission royale pour les accidents de mines a profité de cet approvisionnement de gaz, des avantages spéciaux et de la collaboration obligeante de M. Smethurst, pour instituer de grandes expériences sur les mérites comparatifs des différentes lampes de sûreté. A cet effet, ils prirent un appareil construit de la manière indiquée plus haut. Le but particulier qu'on se proposait exigeait l'emploi d'un conduit ou galerie relativement court; l'ajustement général était simple, mais on eut beaucoup de peine à assurer

la précision et l'uniformité dans la vitesse des courants d'air, à proportionner le gaz employé avec l'air, à rendre intime le mélange de ces derniers corps. La Commission déclara que l'appareil employé dans ces vues importantes laissait peu à désirer.

Dans cet appareil on a introduit divers changements en vue de mieux l'approprier aux expérimentations que je désirais faire avec les échantillions de poussière de Seaham et aux expériences plus étendues avec la poussière de charbon qui occupe actuellement l'esprit de la Commission.

La galerie ou conduit (dont un pied de longueur correspond à la capacité d'environ un pied cubique) a été accrue en longueur de manière que la distance fût de 22 pieds entre le semoir ou tambour à crible, employé à fournir la poussière, et le puits de mine vertical à son extrémité, où passe le jet de vapeur qui établit et maintient le courant d'air à la vitesse voulue. Pour élever le courant d'air de la galerie à la température de l'atmosphère des ouvrages de mine, l'alimentation de l'air se fait à travers les tubes d'une chaudière large tubulaire; on les chauffe à la vapeur; le courant passe avec des vitesses établies de 100 à 1000 pieds par minute, à des températures de 75 à 85° Fahrenheit, même pendant les rigueurs de l'hiver, époque à laquelle a été exécutée une partie de ces expériences.

Les sources suivantes de chaleur et de flamme ont été employées dans les expériences pratiquées dans cet appareil avec les échantillons de poussière provenant de la mine de Seaham :

1° Une lampe Davy ou Mueseler non recouverte, avec longue mèche pour fournir une large flamme; celle-ci, exposée aux courants les plus rapides, était garantie de l'extinction au moyen d'écrans plats formés de lames métalliques.

2° Un vaste jet de gaz, alimenté par le gaz de fosse et donnant une flamme étendue, de 3 à 5 pouces. Il était également protégé par une sorte de bouclier qui était à ras du jet de gaz.

3° Un petit canon, muni d'une mèche électrique à la culasse, et chargé de 80 grains de poudre fine. On limitait la charge, on fermait la gueule du canon de manière à établir l'uniformité de décharge. Dans quelques cas, on tournait la gueule du côté des courants, dans d'autres la position était inverse.

Parfois on se contentait de ce simple canon, parfois aussi on plaçait deux canons dans la galerie à quelque distance l'un de l'autre, leurs gueules faisant face; on y mettait le feu successivement, à intervalle de temps court ou prolongé.

4° Une charge de 400 grains depoudre, non limitée, et placé le sur plan de la galerie; il y avait 390 grains de poudre de mine pour 10 grains de poudre de chasse qui rendaient les premiers plus inflammables. On mettait le feu par le procédé électrique.

5° Une charge de 200 grains de poudre serrée, renfermant une petite quantité de poudre de chasse, disposée comme au n° 4.

6° Une charge de 400 grains de poudre de chasse, disposée comme au n° 4.

7° Une charge de 300 grains de fulmi-coton peu resserré, placée sur le plan de la galerie et allumée par procédé électrique. On a employé cet agent explosible parce que, en prenant feu, il développait tout à coup une vaste flamme analogue à celle d'un mélange explosible de feu grisou et d'air.

Le gaz à fosse, s'échappant de la mine de Wigan, pied 9, et avec lequel ont été faites les expériences à l'exploitation Garswood-Hall, est ce qu'on appelle communément un gaz âcre; il appartient à l'espèce *gaz argent*. Sa présence dans l'air, lorsqu'il se rencontre en quantité suffisante, est signalée par l'allongement de la flamme d'une lampe de sûreté; mais en faibles proportions, il ne se révèle pas ni ne produit de petits champignons bleus sur la flamme d'une lampe de Davy comme fait le feu grisou. Ses effets, sur la flamme d'une lampe, quand il est en proportion de 25 pour 100 dans l'air, ne peuvent guère être constatés que par les plus habiles observateurs.

Des expériences ont été faites dans des courants dont la vitesse était de 200 à 1000 pieds

par minute; des mélanges contenant 3.5 pour 100 de ce gaz ont été enflammés; de faibles explosions avaient lieu; on se servait de la flamme nue d'une lampe de Davy. Parfois presque aussitôt en effleurant ce point de la galerie où la flamme était disposée, parfois après avoir traversé la flamme au bout de 5 à 10 secondes, le mélange gazeux prenait feu; l'inflammation générale était précédée d'éclairs qui jaillissaient de la lampe. Dans deux ou trois expérimentations, un mélange gazeux contenant seulement 3 pour 100 de feu grisou s'enflammait entièrement après le passage du courant effectué depuis quelque temps, mais en pareil cas n'y avait-il pas d'autres conditions qu'il faut en ce moment déterminer qui provoquaient l'inflammation du mélange? Avec un courant de la vitesse de 100 pieds par minute, il ne se produisait qu'un certain allongement de la flamme de la lampe sous l'action d'un mélange contenant 3 pour 100 de gaz; cette proportion s'élevait-elle à 3.25 pour 100, on constatait une sorte de vague molle et enflammée, qui s'étendait davantage quand le gaz atteignait la proportion de 3.50 pour 100. Avec 3.75 pour 100 la flamme de la lampe s'allongeait en un feu follet, dont le volume augmentait lorsque le gaz se trouvait à 4 pour 100, et avec la proportion de 4.25 dans une expérience, et de 4.5 dans une autre, la flamme prenait rapidement de l'extension, remplissait la galerie en face de la flamme de la lampe, et finalement une inflammation générale du mélange gazeux avait lieu dans toute la galerie.

Dans un appareil approprié, à Woolwich, à l'exposition des mélanges de gaz de charbon et d'air, avec ou sans poussière, mais *jusqu'ici parfait*, en vue de la production d'éclairs par de faibles quantités de fulmi-coton allumées au moyen de l'électricité, aucun résultat n'avait lieu avec des mélanges de 3 et 4 pour 100 de gaz, et on arrivait à une petite explosion avec un mélange dans la proportion de 4.25 pour 100. Dès lors, dans les courants à vitesse considérable ou modérée, un mélange contenant 3.5 pour 100 du gaz à fosse particulier employé s'enflammait sous la flamme d'une lampe de sûreté, la flamme s'avançant contre le courant avec faible explosion, tandis que, à petite vitesse ou dans une atmosphère calme, 4 à 4.5 pour 100 de gaz de charbon ou de ce gaz à fosse sont requis pour produire un semblable résultat.

Une série d'expériences, comparatives aussi intimement que possible à tous égards, a été entreprise avec les dix échantillons de poussière sèche de Seaham, tenus en suspension dans des courants dont la vitesse dans chaque expérience était de 600 pieds par minute, et la température d'environ 80° Fahrenheit. Une lampe nue de Davy, dont la flamme était protégée par un écran, était placée dans la galerie à 12 pieds du point où le courant rencontrait la poussière. Cette dernière se trouvait constamment maintenue au maximum réalisable au moyen du procédé usuel d'alimentation. Dans deux ou trois cas, la quantité de poussière était comparativement faible et ne pouvait en conséquence se maintenir aussi longtemps que dans les autres expériences, mais les résultats généraux obtenus étaient assez sensibles pour permettre une classification des poussières au point de vue de leur facilité à provoquer l'inflammation d'un mélange gazeux, rebelle à l'action de la flamme d'une lampe avant l'intervention de la poussière, en d'autres termes, au point de vue de la quantité de feu grisou nécessaire pour communiquer les propriétés d'explosion au mélange d'air et de poussière. Ce qu'on peut dénommer *l'échelle de sensibilité* des échantillons de poussière, à ce point de vue, figure dans le tableau ci-joint où les échantillons sont indiqués par leurs lettres distinctives; dans le même tableau sont présentés les degrés de richesse en charbon et de finesse des échantillons, ainsi que le rapport dans lequel ils ont subi l'action de la chaleur, et cela dans la mesure permise par l'examen microscopique de petits échantillons.

Les poussières les plus sensibles, qui étaient également les plus fines et les plus riches en charbon, formaient des mélanges explosibles avec de l'air contenant seulement 2.5 pour 100 de feu grisou. Celle qui s'en rapprochait le plus pour la sensibilité et qui ne différait pas beaucoup d'elles, s'en rapprochait également le plus à la fois tant pour la richesse en charbon que pour la finesse; la poussière qui venait après et qui ne différait que très-peu de la précédente pour la sensibilité a été reconnue être plus pauvre en charbon, d'après l'examen chimique; elle contenait près de moitié de son poids de substances

non combustibles. Cette poussière, bien que non aussi uniformément fine que les précédents échantillons, était en suspension très-régulière dans le courant d'air qui la charriait; 2.75 de feu grisou suffisaient pour former avec elle un mélange explosible à la flamme de la lampe.

Des six autres échantillons, quatre prenaient rang tout à fait ensemble, étant moins sensibles que celles qu'on a désignées. Ils différaient l'un de l'autre au point de vue de la teneur en charbon et de la quantité de poussière fine. Enfin, il y avait deux échantillons nettement moins sensibles; ils n'offraient pas différence bien marquée avec les quatre échantillons précédents relativement à la richesse en charbon, mais ils ne pouvaient se soutenir dans le courant d'air aussi abondamment et régulièrement que les autres. Tous ces six échantillons formaient des mélanges plus ou moins explosibles, quand ils étaient en suspension dans de l'air contenant 3 pour 100 de feu grisou.

TABLEAU II

Degré de richesse en charbon.	Degré de finesse.	Action de la chaleur.	Degré de sensibilité.
X, K : très-riches.	X, K, S : différence non grande	X, K, M, V : non apparente.	X K
S	O V	N, O : douteuse.	S
V	M	S	N
M	N	T	M R U V
T	U	U	O T
O R	T	R très-sensible.	
U	R		
N			
N			

Espèce d'échantillon.

X. — Provenant des cribles.
K. — Plan de la courbe du stock-drift.
S. — N° 1. Engine plane, aux étais et pierres.
N. — N° 3. Veine Hutton, voie sud.
M. — Près de Maudlin-Engine.
R. — N° 1. Engine plane, de côté.
U. — Stone-drift, n° 1 fosse, troisième route Est.
V. — Au-delà du bout du stone-drift, n° 1 fosse, troisième route Est.
O. — Plan old incline.
T. — N° 1, route traversante.

D'après le tableau comparatif, le fait que quelques échantillons ont été plus ou moins altérés par la chaleur et que d'autres n'ont pas été affectés ne semble pas avoir contribué d'une manière définie aux différences de sensibilité entre les échantillons. Un examen du poids spécifique des divers échantillons de poussière témoignait que ceux qui étaient le plus sensibles avaient le moindre poids spécifique; ils contenaient les plus faibles proportions des lourds métaux étrangers au charbon. Le poids spécifique de X était 1.41; de K, 1.50, et de S, 1.47. Mais, à l'égard des autres échantillons, leur poids spécifique n'avait pas de rapport défini avec leur sensibilité. Ainsi, des deux poussières les moins sensibles, O avait un poids spécifique de 1.53; T, de 1.72; l'échantillon N, qui renfermait une si grande quantité de matières non combustibles et occupait le troisième rang dans l'échelle de sensibilité, possédait le plus haut poids spécifique parmi tous les échantillons (1.89).

On a soumis les poussières provenant d'autres mines de charbon aux expériences qu'on a faites sur la poussière de Seaham; on a reconnu, en premier lieu, que l'échantillon le plus sensible de cette dernière provenance était tant soit peu moins sensible que deux échantillons des mines de Modeley et Leycett. Un flot abondant de l'une de ces poussières dans de l'air contenant seulement 2 pour 100 de gaz et circulant à une vitesse de 600 pieds par minute, prit feu presque aussitôt qu'il toucha la flamme d'une lampe, et une combustion générale du mélange dans la galerie ne tarda pas à suivre le premier

éclair qui jaillissait en face de la lampe. On eut le même résultat avec un autre échantillon quand le feu grisou fut à 2.25 pour 100. Des échantillons de poussière des mines de Blantyre, Newport et Abercarn, ont été reconnus aussi sensibles que les plus sensibles échantillons de Seaham, des échantillons de la mine de Penycraig venaient, à ce point de vue, en seconde ligne dans l'échelle des échantillons de Seaham, mais ils produisaient de plus vives explosions lorsqu'on enflammait des mélanges de la poussière avec de l'air contenant 2.75 et 3 pour 100 de feu grisou.

On a eu beaucoup de peine à mettre de l'uniformité dans l'alimentation de la poussière livrée au mélange de gaz et d'air; des variations inévitables se sont présentées dans la rapidité de cette alimentation, et, sans doute, ces variations influaient parfois sur la rapidité avec laquelle s'enflammait le mélange de poussière et de gaz. Mais, en répétant l'expérience avec le même échantillon, on a reconnu, en général, la légitimité des résultats, et ils ont été confirmés par l'analogie intime de ceux qu'on a obtenus avec des échantillons de même caractère.

Les échantillons de Leycett se reliaient étroitement pour la nature chimique et le poids spécifique à ceux de Seaham recueillis des cribles ; leur sensibilité, tant soit peu plus considérable, pouvait dès lors être attribuée à leur marche meilleure et plus régulière dans le courant d'air et peut-être aussi à leurs propriétés physiques. La teneur d'une poussière en charbon ou sa plus grande combustibilité influait, il est vrai, sur la rapidité et la violence consécutive de l'explosion de mélanges poudreux et gazeux contenant des quantités relatives de feu grisou ; mais les caractères physiques et la condition mécanique, légèreté, porosité et état de division, servent évidemment plus que la richesse en charbon ou la combustibilité de l'échantillon de poussière à déterminer la facilité comparative, avec laquelle ce dernier enflamme un mélange gazeux non susceptible de combustion par lui-même sous des conditions d'ailleurs semblables, à régler la proportion de gaz nécessaire pour produire un mélange susceptible d'être saisi et entraîné par la flamme au moment du contact avec elle. Ce fait est mis en lumière par l'exemple suivant : l'échantillon de poussière de Seaham contenant la plus petite proportion de charbon, et où entrait près de moitié de son poids de substance non combustible, venait immédiatement pour la sensibilité après les échantillons qui se composaient presque totalement ou principalement de charbon.

Les résultats obtenus avec cette sorte de poussière m'ont conduit à rechercher si la combustion par flamme de lampe d'un mélange de feu grisou et d'air, non combustible par lui-même, s'opérerait en suspendant cette lampe dans une poussière fine aisément flottable, *tout à fait non combustible* et non susceptible d'aucun changement chimique sous l'action d'une haute température. La poussière répondant à ces conditions et la plus facile à se procurer quand cette expérience se présente à l'esprit, était la magnésie calcinée. On fit passer par la flamme d'une lampe un mélange gazeux ayant 3 pour 100 de feu grisou, à la vitesse de 600 pieds par minute pendant quelque temps ; on n'obtint aucun résultat, mais, en faisant charrier par ce mélange de la magnésie calcinée en suspension, il y eut de longs éclairs durant quelques secondes dans le mélange traversant d'abord la lampe, et l'inflammation ne tarda pas à s'étendre par toute la galerie avec faible explosion.

Avec seulement 2.75 pour 100 de gaz, des résultats identiques ont eu lieu; toutefois l'inflammation générale a suivi moins rapidement la première apparition des éclairs en face de la flamme de la lampe. Avec un autre échantillon de magnésie calcinée, qui n'était pas tout à fait aussi léger que le premier, on a eu un résultat analogue; le mélange contenait 3 pour 100 de feu grisou.

Dans une atmosphère calme, ayant 2.5 pour 100 de gaz de charbon, une des poussières les plus sensibles de Seaham (K), en suspension, a produit la combustion du mélange sans explosion. On a eu un résultat analogue en suspendant de la magnésie calcinée dans une atmosphère calme contenant 3 pour 100 de gaz.

On verra par ces résultats que la poudre parfaitement incombustible, la magnésie, est, relativement à son pouvoir de déterminer la combustion d'un mélange d'ailleurs non

inflammable de feu grisou ou gaz de charbon et d'air, un peu inférieur aux plus inflammables et aux plus sensibles des échantillons de poussière de Seaham.

Ces résultats remarquables m'ont conduit à la recherche d'autres poudres ou poussières non combustibles, qui ne subiraient aucune altération chimique par l'effet de la chaleur de la flamme d'une lampe, par exemple le kaolin, le flint en poudre et autres formes de la silice, la pierre ponce, l'ardoise pulvérisée, etc., et qui fourniraient des résultats semblables à ceux de la poussière de magnésie, en étant plus ou moins affectées de changement dans la densité et autres propriétés physiques des poussières.

Dans des expériences faites avec des courants à vitesse de 600 pieds, l'effet d'une des poussières déposée au fond et sur les parois de la galerie était d'amener la combustion *instantanée* d'un mélange gazeux de 3.5 pour 100 lors du contact avec la flamme d'une lampe, grâce à l'influence des parcelles de poussière charriées par le courant, et, en certains cas, on a obtenu un semblable résultat avec des mélanges gazeux de 3.25 et de 3 pour 100. D'après ces résultats, la combustion, après un plus ou moins long intervalle, des courants de mélanges gazeux de ce genre traversant la flamme d'une petite lampe (ce qui a été indiqué dans une partie antérieure de ce Mémoire), doit être avec plus de vraisemblance attribuée à l'influence des quelques parcelles de poussière accidentellement en suspension dans le courant et entraînées vers la flamme. L'incandescence instantanée de ces petites parcelles de poussière doit avoir pour effet de localiser et partant d'augmenter la chaleur sur ces points, et la combustion du gaz, largement dilué dans l'air, peut dès lors avoir lieu. Qu'un tel effet prenne de plus grandes proportions quand un nuage de très-fine poussière en suspension dans le mélange gazeux passe à travers la flamme, cela est évident et est attesté par la bordure de parcelles incandescentes qui entourent la flamme de la lampe dans ces conditions; dès lors, l'action de la poussière dans la combustion des mélanges d'air avec de très-petites quantités de feu grisou est peut-être suffisamment explicable.

D'après les phénomènes observés dans les expériences relatives à des poudres incombustibles, il ne serait pas invraisemblable qu'un autre mode d'action tout à fait distinct du solide divisé finement et chauffé pût produire des résultats très-importants et contribuer d'une manière quelconque à déterminer la combustion de mélanges gazeux, non susceptibles d'inflammation par le simple contact d'une flamme.

Ce sujet sera, de la part de la Commission royale des accidents de mines, l'objet d'investigations ultérieures et indispensables, mais les expériences que j'ai instituées à propos des mélanges de feu grisou avec les poussières de Seaham et avec d'autres poussières, en conséquence des résultats fournis par les premières, ont pleinement confirmé les faits déjà, en partie, solidement établis par les expériences de M. Vital et de M. Galloway. La poussière de charbon joue un rôle important dans les mines; elle provoque, étend, aggrave les explosions du feu grisou, en raison de la rapidité à s'enflammer que possède le combustible finement divisé et de la facilité avec laquelle il flotte et demeure en suspension dans les courants d'air. Elle peut également entrer en opération elle-même, à titre de comburant violent et rapide ou d'agent d'explosion dans les mines, par l'intermédiaire du feu grisou en proportion même non dangereuse. Les expériences ont, de plus, démontré ce fait : la *poussière* dans les mines de charbon, tout à fait en dehors de sa facilité à s'enflammer par sa teneur plus ou moins forte en charbon (circonstance qui influe sur l'étendue des explosions, sur la chaleur et l'incendie concomitant) peut agir séparément, comme un solide finement divisé, pour déterminer la combustion de mélanges où n'entreraient que de faibles quantités de feu grisou et d'air, et conséquemment pour développer les effets d'explosion qui, bien que peu importants au début, peuvent se développer par la poussière de charbon enlevée et mise en jeu dès combustion du mélange gazeux.

Dans les expériences relatives à la poussière de charbon, dont les résultats sont consignés dans ce rapport, on a reconnu que près de 2 pour 100 seulement de feu grisou dans l'air, à travers des courants à vitesse ordinaire de 600 pieds par minute, peuvent être enflammés par la poussière de charbon, ou, ce qui revient au même à l'égard du résultat

ces petites proportions de feu grisou peuvent être des causes de l'inflammation de la poussière de charbon et de la propagation de la flamme par la poussière de charbon.

Dans des expériences où les courants étaient à faible vitesse (100 pieds par minute) avec les plus sensibles poussières employées alors (celles de la mine de Leycett), un mélange contenant seulement 1.25 pour 100 de gaz, chargé de poussière, venait-il à effleurer la flamme d'une lampe, celle-ci s'entourait d'une large bordure de flamme remplie de parcelles de poussière incandescentes. Quand la proportion de gaz s'élevait à 1.5 pour 100, il se produisait tout d'un coup un long éclair qui ne tardait pas à s'épanouir en flamme considérable ; après un court intervalle, le mélange de poussière et d'air avec cette faible quantité de feu grisou brûlait d'un bout à l'autre de la galerie.

Dans son premier Mémoire communiqué à la Société royale, M. Galloway décrit une série d'observations minutieuses au sujet de l'action de divers mélanges de feu grisou d'une espèce particulière sur la flamme d'une lampe de sûreté. (Malgré les efforts persévérants de maints ouvriers intelligents qui ont tenté d'établir une méthode pratique et consciencieuse pour déterminer *sous terre* la proportion de feu grisou dans l'air, c'est encore l'unique procédé de reconnaître le feu grisou dont la proportion est ainsi grossièrement évaluée).

D'après ces observations, il est tout au moins extrêmement difficile de constater la proportion de feu grisou, si faible de 2 pour 100, dans l'atmosphère d'une mine, et cette conclusion vient d'être mise en évidence grâce à l'enquête de M. Galloway relative à la catastrophe de Penycraig. « Il est impossible, dit-il, à l'œil le plus exercé de reconnaître dans l'air une aussi faible proportion de feu grisou (2 pour 100); il est besoin d'une lampe de verre bien net, munie d'une bonne mèche et de bonne huile. La grande majorité des mineurs et de tous les ouvriers ordinaires déclareraient que l'air émanant d'une telle mine est tout à fait exempt de gaz. »

La justesse de ces assertions de M. Galloway a été confirmée par des expérimentateurs, qui ont institué de grandes recherches dans les mines de charbon et que j'ai interrogés à cet égard.

Ainsi, la quantité de feu grisou nécessaire pour établir l'inflammation de ce qui peut s'appeler le charbon sensible, au moyen de la flamme nue d'une lampe de Davy, et *pour étendre la propagation de la flamme* avec cette poussière, est inférieure à la quantité qui peut, avec les procédés actuels, être reconnue dans l'atmosphère d'une mine par les observateurs les plus expérimentés et les plus attentifs. Même avec des poussières moins sensibles (comme celles de Seaham) la proportion de gaz requise pour l'*initiation* d'un tel résultat est si faible que sa constatation pouvait être douteuse, étant données surtout les cas de feu grisou qui ne produisent pas de *champignons* dans la lampe de sûreté.

On peut faire une objection. Dans toutes ces expériences entreprises relativement à la poussière de charbon par M. Galloway, par le Comité de Chesterfield, par les expérimentateurs de Harton et par moi-même, la quantité totale de poussière de charbon qui était en suspension dans l'air était considérablement supérieure à celle qui existerait même dans les voies les plus poudreuses des mines de charbon, à n'importe quel moment où l'explosion peut survenir par l'action combinée du feu grisou et de petites quantités de feu grisou. Mais plusieurs observations faites dans le cours de ces expériences ont révélé que même des quantités minimes de poussière peuvent, dans des conditions favorables, devenir une cause excitatrice de la combustion des mélanges de feu grisou dont la nature serait, en l'absence de cette cause, d'échapper à la combustion. Il y a plus : l'agent d'inflammation dans les expériences décrites était simplement la flamme nue d'une lampe de sûreté, tandis que les catastrophes attribuées à des explosions appelées de *poussière de charbon*, et qui peuvent être dues à l'action combinée de la poussière et du feu grisou existant en très-petites proportions, se sont trouvées, en général, dans plusieurs cas, clairement rattachées à la projection des charges de plomb.

Les expériences sur petite échelle décrites dans ce compte-rendu ont fait voir que la tendance à s'enflammer d'un mélange de petite quantité de feu grisou avec l'air, même en l'absence supposée de poussière, est très-fortement accrue en raison de l'augmentation

de la source de chaleur ou de la flamme à laquelle le mélange est soumis. On a vu également que l'existence d'une quantité de feu grisou très-inférieure aux plus petites quantités spécifiées dans les expériences décrites, et se trouvant dans de l'air où serait en suspension de la poussière de charbon, suffirait pour amener la lente *propagation* de la flamme par la poussière de charbon, si la flamme d'un petit canon chargé *seulement de 80 grains* de poudre et tenant lieu de charge de mine sur une très-petite échelle, était projetée sur la poussière dans la galerie employée pour ces expériences. Tel est ici le cas. Nul doute : le vaste corps de flamme formé dans une exploitation par une décharge, même par une trop forte munition, peut produire un semblable résultat dans les localités où la poussière est facilement et abondamment soulevée par le coup de feu, et où existent dans l'air de très-faibles quantités de feu grisou.

III

On a institué une série d'expériences variées, avec les échantillons les plus sensibles de poussière provenant de la mine de Seaham et également avec les poussières particulièrement combustibles de la mine de Leycett. On voulait s'assurer d'une manière positive si la poussière de charbon, en suspension dans l'air, *en l'absence complète de feu grisou*, était susceptible de prendre feu et de transporter ou propager la flamme.

On a fait cette observation en premier lieu. Le passage d'un nuage de poussière au-dessus de la flamme nue d'une lampe de sûreté se bornait à produire un cercle scintillant autour de la flamme. Venait-on à remplacer celle-ci par une large flamme due à un jet de gaz à fosse, un allongement de la flamme se dessinait nettement au contact du nuage de poussière qui passait avec une vitesse de 300 pieds par minute, et d'occasion jaillissait un petit éclair. L'allongement de la flamme était proportionnel à la rapidité du courant d'air, et sa longueur éventuelle était trois ou quatre fois celle de la flamme du gaz en l'absence de poussière (Seaham, K).

En vue de soumettre de la poussière de charbon en suspension dans l'air à un éclat de flamme de volume considérable et d'établir ainsi des conditions analogues à celles qui existeraient, si une explosion de feu grisou avait lieu en contiguité avec de la poussière de charbon suspendue dans de l'air exempt de feu grisou, des morceaux de fulmi-coton assez lâche (300 grains) ont été placés sur le plancher de la galerie, allumés par l'électricité; on a noté la longueur à laquelle s'étendait la flamme dans le sens du courant et dans le sens contraire, d'abord quand il n'y avait pas de poussière, puis quand les nuages de poussière ont passé à la fois avec différentes vitesses.

Aux vitesses inférieures (200 et 300 pieds par minute), le volume de la flamme augmentait visiblement quand passait le nuage de poussière, et l'accroissement devenait plus sensible lorsque la poussière passait avec une plus grande vitesse (1000 pieds par minute); on notait alors spécialement, et cela s'appliquait, bien qu'à un degré moindre, aux vitesses inférieures, que la flamme prenait une extension considérable dans le sens du courant, mais bien moins marquée dans le sens contraire quand passait la poussière que quand le fulmi-coton était allumé en l'absence de poussière. Ainsi, dans quelques expériences parallèles, on a allumé le fulmi-coton à 20 pieds du bout éloigné de la galerie et obtenu les résultats suivants :

Courant d'air. 1000 pieds par minute.	Longueur de la flamme.	
Galerie exempte de poussière.....	9 pieds dans le sens du courant.	6 dans le sens contraire.
—	9 —	6 —
Poussière de Seaham (H) passant.	14 —	3 p. 6 pouces. —
—	14 —	4 —
Galerie exempte de poussière.....	10 —	5 —
Poussière de Leycett passant.....	15 —	3 —

Par ces chiffres, on voit que la longueur *totale* de la flamme obtenue n'était pas consi-

dérablement augmentée, mais que la poussière tendait à porter la flamme dans le sens du courant et à la refouler quand celle-ci allait à l'encontre du courant.

On a fait des expériences analogues à celles du fulmi-coton avec des charges complètes (400 grains) de poudre de mine et de poudre de chasse, placées en tas sur le fond de la galerie et allumées par l'électricité. On a fait passer à travers la galerie avec une vitesse de 100 pieds par minute les poussières de Seaham les plus aisément inflammables et les plus inflammables aussi de la mine de Leycett; l'extension totale que prenait la flamme, quand on mettait le feu à la poudre et que la poussière traversait, n'était pas plus grande que quand la décharge avait lieu dans les mêmes conditions, mais en l'absence de poussière. Témoin les échantillons suivants :

Courant d'air. 100 pieds par minute.	Charge de poudre de mine.	Longueur de la flamme. Dans le sens du courant.	Dans le sens contraire.
—	—	—	—
Galerie exempte de poussière.....	400 grains.	7 pieds.	5 pieds.
—	—	7 —	5 —
Ponssière de Leycett passant......	—	6 p. 6 pouces.	2 —
Poussière de Seaham (X) passant.	—	6 —	1 p. 6 pouces.

Quand la poussière avait passé à une vitesse de 500 pieds par minute, on reconnaissait clairement que la poussière de charbon augmentait la distance totale à laquelle la flamme s'étendait.

Courant d'air. 500 pieds par minute.	Charge de poudre de chasse.	Longueur de la flamme. Dans le sens du courant.	Dans le sens contraire.
—	—	—	—
Coffre vide de poussière.......	400 grains.	8 pieds.	3 pieds.
Poussière de Leycett passant..	—	8 —	6 —
(De fréquentes étincelles s'étendent en avant au delà de la flamme.)			
	De mine.		
	—		
Coffre exempt de poussière....	400 grains.	5 pieds.	2 pieds.
Poussière de Leycett passant...	—	7 —	3 —
—	—	7 —	2 p. 6 pouces.

A une vitesse de 1000 pieds par minute, l'agrandissement de la flamme par le nuage de poussière était bien plus marqué quand on employait de la poudre de mine; il n'était pas aussi sensible avec la poudre de chasse. Cette différence tient peut-être à la durée bien plus longue de la flamme produite par une explosion de la poudre de mine qui brûle avec une certaine lenteur. La chaleur actuelle développée serait plus considérable avec la poudre de chasse qu'avec la poudre de mine.

Les résultats obtenus à cette vitesse avec les deux sortes de poudre sont présentés dans le tableau III.

On a pratiqué nombre d'expériences, variées en bien des cas, au moyen des poussières de Seaham et autres; on allumait de petites charges de poudre, soit avec de la poussière charriée à travers la galerie par des courants d'air de différentes vitesses, soit avec de la poussière déposée au fond et sur les parois de la galerie. Dans la seconde catégorie d'expériences, on a parfois allumé successivement deux charges et dans les deux sens, dans le sens favorable et dans le sens contraire au courant d'air. De la sorte, la poussière, soulevée par l'ébranlement et l'impétuosité du gaz de la première décharge, pouvait être soumise à la flamme de la seconde. Dans tous les cas, avec divers échantillons de poussière des mines de Seaham, Leycett et Garswood Hall, dans des courants d'air à vitesses de 100, 200 et 300 pieds par minute, les résultats ont été négatifs. A une vitesse de 1000 pieds par minute, on a obtenu en plusieurs expériences une indication faible, mais précise. Des parcelles de poussière se sont enflammées par suite des décharges faites dans le sens du courant. Dans ces cas, le volume de la flamme produite quand on a allumé la charge

était certainement plus grand que lorsqu'il n'y avait pas de poussière en suspension dans l'air, mais la durée de l'éclair était courte. Une fois, il y a eu une longue flamme rougeâtre quand une décharge est allée à l'extrémité antérieure de la galerie. On avait introduit du feu grisou peu auparavant. Évidemment, bien que l'appareil eût été subséquemment ventilé, le résultat exceptionnel était dû à la présence du feu grisou en quantité, il est vrai, très-minime, car lorsque l'expérience eut été soigneusement répétée, toutes conditions, sauf la présence possible de gaz, étant identiques aux conditions antérieures, le seul effet observé a été un léger accroissement dans le volume de l'extension de la flamme de la décharge décrite.

TABLEAU III

Courant d'air. 1000 pieds par minute.	Charge de poudre.	DISTANCE DU		Longueur de la flamme.	
	Poudre de chasse.	Tambour.	Bout de la galerie.	Dans le sens du courant.	Dans le sens contraire.
Coffre exempt de poussière...	400 grains.	15 pieds.	13 pieds.	9 pieds.	4 pieds.
Poussière de Leycett passant.	—	—	—	9 —	4 —
Coffre exempt de poussière...	—	10 pieds.	18 pieds.	10 —	2 —
Poussière de Leycett passée..	—	—	—	10 —	2 —
Coffre exempt de poussière...	—	5 pieds.	23 pieds.	18 —	5 —
Poussière de Leycett passée..	—	—	—	22 —	3 —
	Poudre de mine.				
Coffre exempt de poussière...	400 grains.	10 pieds.	18 pieds.	7 —	4 —
Poussière de Leycett passée..	—	—	—	Au bout de la galerie.	4 —
				Dans le sens du courant.	Dans le sens contraire.
Coffre exempt de poussière...	—	5 pieds.	23 pieds.	10 pieds.	4 pieds.
Poussière de Leycett passant.	—	—	—	22 —	3 —
Coffre exempt de poussière...	200 grains.	—	—	7 —	1 —
Poussière de Leycett passant.	—	—	—	13 —	1 p. 6 pouces.

Des expériences faites avec ces canons dans des courants d'air contenant de petites quantités de feu grisou, avec ou sans la présence de poussière de charbon en suspension, corroboraient les résultats signalés dans la seconde partie de ce compte-rendu. Deux ou trois exemples suffiront. Des canons ont été allumés dans un mélange d'air et de 2, 5 pour 100 de feu grisou passant à vitesses de 100 et 200 pieds par minute, ainsi que dans une atmosphère contenant 3.75 pour 100, circulant avec une vitesse de 300 pieds par minute; il n'y a pas eu d'effet. Avec seulement 1.75 pour 100 de gaz (à vitesse de 100 pieds), la poussière de charbon étant abondante dans l'air, la partie de la galerie immédiatement en face de la lumière produite par la décharge était remplie de la flamme; celle-ci n'allait pas plus loin; on a eu des résultats analogues en allumant la charge dans le sens du courant et dans le sens contraire. Une légère hausse dans la proportion de gaz (2 pour 100 et 2.25 pour 100), la poussière circulant librement, le mélange de gaz et de poussière s'est enflammé totalement avec explosion. Dans un cas, de l'air contenant 2 pour 100 de gaz avait passé à une vitesse de 100 pieds par seconde à travers la galerie, où il n'y avait qu'une très-faible quantité de poussière de charbon. Cette dernière était déposée sur le fond et les parois. Quand une décharge partait dans la direction du courant, il se produisait une flamme rougeâtre, qui s'étendait à une distance de 4 pieds et qui effleurait le plancher de la galerie à la distance de trois pieds. Ce résultat a fait voir l'influence de quelques parcelles de poussière dans l'inflammation et la propagation de la flamme par un mélange de gaz qui, autrement, serait impuissant. Ce fait répond à l'influence exercée par une petite proportion excédante de gaz, dans l'inflammation et la propagation de la flamme à quelque distance au moyen d'un nuage de poussière de charbon, ainsi qu'il est démontré par une expérience qui vient d'être décrite.

RÉSUMÉ

Les principaux faits, plus ou moins catégoriquement démontrés par les résultats obtenus dans les expériences relatives à la poussière de la mine de Seaham et d'autres sources, et formant l'objet de ce Mémoire, peuvent être résumés ainsi qu'il suit :

1° Plusieurs des échantillons de poussière recueillis à la mine de Seaham, en novembre 1880, trahissaient une altération de la chaleur. Ces indications ont été très-faibles en certains cas et considérables pour trois échantillons, Q (obtenu par grattage des pierres de l'autre côté des portes Polka), R (du n° 1 engine plane au long tour), et T (du plancher du n° 1, route traversante).

2° Les deux échantillons empruntés au plancher et aux charpentes à la courbe sur le stone drift (à proximité de l'endroit où la charge était allumée lors de l'explosion), comme aussi l'échantillon d'auprès de Maudlin engine, ne paraissaient pas avoir été affectés par la chaleur;

3° Les échantillons de poussière de Seaham offraient des différences considérables au point de vue de la teneur en charbon, de la finesse et de l'uniformité à cet égard, de la densité, etc.; la quantité de charbon variait d'environ 96 à moins de 54 pour 100 dans les échantillons secs tamisés;

4° L'examen chimique et microscopique n'a fourni aucune donnée pour déterminer à quel point la poussière peut avoir amené la production ou l'augmentation et la transmission de l'explosion à la mine de Seaham;

5° Mais ce qui était évident, c'était l'existence de poussière en partie brûlée sur des points très-éloignés l'un de l'autre et dans diverses directions de la mine;

6° Les nombreux échantillons de poussière différaient entre eux considérablement au point de vue de la sensibilité, c'est-à-dire de la facilité à favoriser la combustion d'un mélange d'air et de feu grisou qui, d'après ses proportions, n'était pas inflammable par lui-même au contact de la flamme d'une lampe; ou bien, au point de vue de la proportion de feu grisou requise par les divers échantillons pour leur communiquer des propriétés d'explosion, quand ils sont en suspension dans l'air;

7° Les plus sensibles poussières de Seaham ont été reconnues les plus riches en charbon et celles qui également contenaient les plus hautes proportions de poussière très-fine;

8° Comparant les échantillons de poussière de Seaham avec les poussières provenant d'autres mines où venaient d'arriver des explosions désastreuses, on a constaté que les plus sensibles d'entre les premières étaient tant soit peu moins sensibles que les échantillons de poussière recueillis à la mine de Leycett, qui occupaient à cet égard le premier rang parmi tous les échantillons soumis à l'expérimentation. Les poussières de Leycett avaient d'étroits rapports pour le caractère chimique et le poids spécifique avec les plus pures poussières de Seaham; leur plus grande sensibilité devait peut-être être attribuée à leur propriété de garder une suspension plus uniforme dans les courants d'air, et peut-être aussi à leurs particularités physiques;

9° Une des poussières de Seaham, du troisième ordre élevé, dans la sensibilité, contenait les plus basses quantités de charbon comparativement à tous les autres échantillons, et se composait de substance non combustible pour près de la moitié de son poids;

10° Des expériences particulières, qui ont été instituées en raison du caractère de cet échantillon, ont démontré que quelques poussières parfaitement incombustibles et qui également sont rebelles à toute altération chimique par la flamme, sont de très-peu inférieures aux poussières de Seaham les plus inflammables, les plus sensibles dans leur pouvoir de provoquer la combustion d'un mélange de feu grisou et d'air autrement non inflammable;

11° Des mélanges de feu grisou et d'air, en proportions voisines de celles qui brûleront

à l'approche de la flamme, s'enflamment instantanément s'ils contiennent en suspension seulement quelques parcelles de poussières telles non combustibles, de poussière de Seaham ou autres provenant des fosses à charbon.

12° Cet effet paraît devoir être attribué, du moins en partie, à ce fait-ci : Ces parcelles de poussière, en passant à travers la flamme d'une lampe, deviennent aussitôt incandescentes et par là localisent, augmentent la chaleur sur ces points, et dès lors amènent la combustion du mélange d'air et de feu grisou dont elles sont environnées. Mais quelques phénomènes observés dans le cours des expériences avec des poudres non combustibles donnent lieu de croire que les solides finement divisés, d'espèces particulières, peuvent exercer un autre genre d'action tout à fait distinct, étant chauffés dans des mélanges de feu grisou; ceux-ci peuvent au moins contribuer notablement à déterminer la combustion des mélanges de gaz non susceptibles d'inflammation à l'approche d'une simple flamme. Ce sujet est en voie de complète investigation;

13° La plus faible quantité du feu grisou soumise à l'expérience (celle du 9e pied de la mine Nigan) qui se soit enflammée et ait produit des effets d'explosion, était de 2.5 pour 100; elle traversa la flamme nue d'une lampe à une vitesse de 600 pieds par minute et on suspendit dans ce feu grisou la poussière la plus sensible de Seaham. La plus sensible poussière de charbon de Leycett fournit un mélange explosible en traversant la flamme, dans une condition analogue, avec de l'air contenant seulement 2 pour 100 de feu grisou. Un mélange avec l'air de 2.75 pour 100 de feu grisou a été enflammé par la lampe grâce à l'intervention d'une poudre parfaitement incombustible (magnésie calcinée).

Dans un courant de la vitesse simple de 100 pieds par minute, la poussière de charbon de Leycett, suspendue dans de l'air contenant seulement 1.5 pour 100 de feu grisou, s'enflammait à la flamme de la lampe, la combustion s'étendait à travers le mélange;

14° La présence accidentelle d'une quantité de feu grisou qui doit avoir été bien inférieure aux plus petites quantités susdésignées amenait une des poussières de charbon les plus inflammables (de Leycett) à s'enflammer et à propager le feu à quelque distance, quand une petite charge de poudre était tirée d'un canon lors de la circulation de la poussière;

15° La facilité de combustion d'un mélange d'air avec une petite quantité de feu grisou est considérablement accrue, si la source de chaleur est augmentée;

16° Les résultats des expériences effectuées avec les poussières de Seaham et autres semblent avoir prouvé ces différents points :

(*a*). La poussière de charbon dans les mines non-seulement amène et étend les explosions en raison de la facilité rapide à s'enflammer du combustible finement divisé et de sa tendance à demeurer en suspension dans les courants d'air; mais aussi (*b*) peut entrer facilement en opération à titre d'agent violent et comburant susceptible d'entraîner la flamme aussi loin que va son mélange avec l'air; elle opèrera même comme un agent d'explosion, *par l'intermédiaire d'une proportion de feu grisou dans l'air de la mine, dont l'existence, en l'absence de la poussière, ne serait pas dangereuse.*

(*c*). La poussière dans les mines de charbon, *tout à fait en dehors de toute propriété de s'enflammer qu'elle peut avoir,* peut opérer à part, comme un solide finement divisé, en déterminant la combustion de mélanges de quantités faibles de feu grisou et d'air, et, en conséquence, en développant les effets d'explosion.

(*d*). Une poussière spéciale dans une mine (comme celle de Seaham, désignée par N) peut dès lors être une source de danger, quand même elle contiendrait seulement une faible proportion de charbon ou de matière combustible.

L'explosion qui peut avoir lieu par l'influence d'une poudre même incombustible, de la manière indiquée, peut être d'abord de caractère pour ainsi dire inoffensif, mais elle peut en quelque sorte tout d'un coup augmenter d'étendue et de violence, par suite de la poussière de charbon que la première combustion soulèvera et mettra en jeu;

17° La quantité de feu grisou nécessaire pour amener de la poussière en opération comme rapide comburant ou agent d'explosion, même sur une petite échelle et avec l'application d'une petite source de chaleur ou d'une flamme, est inférieure à la plus petite quantité qui puisse être découverte dans l'air d'une mine par l'observateur le plus expérimenté, avec les procédés actuels, ainsi que les expériences de M. Galloway l'ont déjà démontré. En vérité, avec des poussières de sensibilité vive ou de caractère dangereux, dans ces conditions, et très-possiblement avec des poussières peu sensibles comme quelques-unes de Seaham, *en présence d'une source de flamme et de chaleur considérable*, telle qu'une charge de plomb dans une mine, une faible quantité de feu grisou, dont l'existence possible peut n'être pas le moins du monde soupçonnée, est susceptible d'exciter le développement d'une explosion de poussière de charbon;

18° En l'absence complète de feu grisou, la poussière de charbon montre quelque tendance à s'enflammer en traversant la flamme très-vaste d'une lampe avec une grande vitesse; est-elle soumise à l'action d'un gros volume de flamme fourni par l'explosion de poudre à fusil ou de fulmi-coton, elle montre en outre une tendance décidée à transporter ou propager la flamme. Mais, dans toute la mesure où cette tendance est calculable au moyen d'expériences sur petite échelle, cette tendance, qui s'est révélée dans les poussières X, K et S, de Seaham, et davantage dans la sensible poussière de Leycett, est d'une nature limitée et diffère beaucoup de la *propriété* de transporter ou propager la flamme que possèdent relativement les poussières non sensibles, *en présence d'une très-faible quantité de feu grisou.*

Je conclus. On peut admettre comme possible que, étant donnés le grand volume d'une flamme et la violente perturbation causée par une décharge, causes initiales de la combustion de la poussière et de sa suspension dans l'air, une telle inflammation est susceptible, en l'absence complète de feu grisou, d'être propagée à une plus grande distance que les résultats de petites expériences ne pourraient le témoigner. Mais il est rare de pouvoir affirmer que l'iar d'une mine, où le charbon dégage du gaz, soit à certain moment *exempt* de feu grisou. L'existence de ce gaz en proportions insignifiantes et imperceptibles suffit pour amener la facile propagation de la flamme par la poussière de charbon et développer ainsi de terribles effets d'explosion; nul besoin donc de prétendre que la poussière de charbon peut, en l'absence totale de feu grisou, provoquer des explosions même faibles dans les mines, afin d'expliquer des accidents qu'on ne saurait attribuer à des accumulations ou à de subites émanations de feu grisou.

23 mars 1881.

APPENDICE I

Échantillons de poussière recueillis à la mine de Seaham (15, 16 NOVEMBRE 1880).

Marque de l'échantillon.	L'EXPLOSION EUT LIEU LE 8 SEPTEMBRE, A 2h.20 DU MATIN — Endroits où les poussières ont été recueillies.	Superficie. Pieds.	Pieds cubiques d'air passant par minute.	Température. 17 novembre.	Distance en yards du fond de la fosse.
X	Poussière prise des cribles nos 1 et 2........	»	»	»	»
K	Poussière du plancher de la courbe stone drift.	63	66.850	46 degrés.	151
L	Poussière prise aux charpentes de la courbe drift..................................	63	66.850	46 —	202
M	Poussière d'auprès de Maudlin engine, supposée altérée par l'explosion	100	58.430	47 —	325
N	Poussière du n° 3, veine Hutton, voie sud...	60	13.430	66 —	897
O	Poussière du plancher old incline...........	60	12.960	55 —	774
P	Poussière obtenue par grattage sur charpente.	60	12.960	55 —	974
Q	Poussière obtenue par grattage sur les pierres, de l'autre côté des portes Polka..........	42	600	57 —	823
R	Poussière du côté du n° 1, plan engine au long tour...........................	65	25.000	55 —	935
S	Poussière des étais et pierres au long tour...	65	25.000	55 —	983
T	Poussière du plancher au n° 1, route traversante..................................	63	25.000	54 —	690
U	Poussière du plancher stone drift, 3e voie de l'est..................................	70	23.000	62 —	1929
V	Poussière de 3 piliers au côté retiré de stone drif, à la 3e voie de l'est................	65	20.000	67 —	2246

Température à la cabine n° 1 de surveillance, 300 yards sud-est de la fosse n° 1, un jour avant l'explosion, 64° Fahrenheit.

Température à la cabine n° 3 de surveillance, 720 yards ouest de la fosse à l'extrémité de l'ancienne voie ouest, un jour avant l'explosion, 68° Fahrenheit.

Température à *Maudlin Seam*, 400 yards, 720 yards ouest de la fosse à l'extrémité de l'ancienne voie ouest, un jour avant l'explosion, 69° Fahrenheit.

13 échantillons, marqués comme ci-dessus, envoyés par rail aujourd'hui à Woolwich.

10 échantillons, plus gros, envoyés à Wigan.

3 échantillons, L, P, Q, marqués X, non envoyés à Wigan.

Signé : Thomas Bell.
19 novembre 1880.

APPENDICE II

Memorandum *relatif à l'analyse et aux expériences qui concernent la poussière de charbon ou une autre poussière à la mine de Seaham.*

(Joint à la lettre du sous-secrétaire d'État du département de l'intérieur à M. Abel, en date du 9 novembre 1880.)

A. Échantillons de *poussière brûlée* trouvés dans la mine après l'explosion, à analyser en vue de reconnaître si cette poussière brûlée est :

1° La cendre ou produit de poussière brûlée par une explosion de feu grisou, ou :

2° Le résidu ou produit de poussière qui s'est brûlée en faisant explosion (avec ou sans feu grisou), tandis qu'elle était en suspension dans l'air.

B. Échantillons de *poussière non brûlée* à recueillir dans la mine et analyser, et également soumises à des expériences, à l'effet de savoir :

1° A quel point la présence d'une telle poussière suspendue dans l'air ou étendue sur le sol ou sur les charpentes dans une galerie close, augmente une explosion de feu grisou ou étend le champ des effets de cette explosion;

2° A quel point la poussière de charbon en suspension dans l'air est susceptible d'explosion nuisible (par le fait d'une décharge ou en passant à travers un fourneau ventilateur sans la présence de gaz);

3° Quels sont les effets d'une charge allumée dans une galerie (telle que les voies aérées d'une mine) en causant le trouble et la suspension dans l'air de cette poussière étendue sur le plancher ou les charpentes de la galerie.

EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1878

(Voir *Moniteur scientifique*, numéro d'octobre, p. 933.)

RAPPORT DE M. CH. LAUTH.

Nous avons dit que nous reviendrions sur la Préface si remarquable de M. Ch. Lauth. Pour en donner une idée suffisante, il faudrait tout citer, mais depuis l'époque qu'il l'a écrite, ce qu'il dit de notre industrie et des progrès accomplis par nos manufacturiers dans l'intervalle des deux Expositions 1867 et 1878, plus de deux années se sont écoulées et de nouveaux progrès ont surgi dont il faudrait rendre compte, ce qui nous entraînerait trop loin. Nous reproduirons donc seulement ce que l'auteur pense et ce qu'il a écrit sur la loi des brevets de 1844, question toujours pendante et qui s'impose sans cesse à l'étude des législateurs.

Voici l'opinion émise par M. Ch. Lauth sur notre loi des brevets, opinion qui dénote l'homme pratique, ayant vu l'industrie de près, et jugeant la question avec son bon sens.

Dr Q.

Nous ne saurions, dit M. Ch. Lauth, après les preuves éclatantes de vitalité que notre pays a données depuis 1870, douter de l'énergie de nos manufacturiers; mais il serait puéril de méconnaître que plusieurs de nos industries souffrent cruellement, et que si, dans diverses circonstances, la France a montré une puissante initiative et une sagacité réelle dans les recherches, la dernière période décennale lui a été peu favorable.

Le malaise que nous signalons tient à plusieurs causes; les unes, purement matérielles, proviennent des charges écrasantes qui frappent notre pays; d'autres, plus profondes, sont inhérentes à l'état actuel de notre législation sur les brevets d'invention et au développement insuffisant donné en France aux études scientifiques.

I. Nous n'avons pas à discuter ici les avantages ou les inconvénients du libre-échange et de la protection; nous nous contenterons de reproduire les observations qui nous ont été communiquées par la plupart de nos fabricants; nous nous empressons d'ailleurs d'ajouter que presque tous, acceptant volontiers les idées les plus larges de liberté commerciale, sont entrés hardiment dans la voie du progrès; mais les entraves qu'ils rencontrent, les anomalies étranges qui existent dans les tarifs des douanes rendent fréquemment leurs efforts inutiles.

La plupart des matières premières de nos industries chimiques sont de provenance étrangère et arrivent dans nos usines, grevées de droits considérables; le prix des transports et le fret pour les pays d'outre-mer sont plus élevés en France qu'à l'étranger; si, à ces deux causes d'infériorité, nous ajoutons qu'un grand nombre de produits manufacturés au dehors entrent en France affranchis de tous droits, il est facile de se rendre compte des difficultés que rencontrent nos industriels.

Les exemples abondent pour démontrer que ces plaintes ne sont pas vaines : peu de pays ont contribué autant que la France à la découverte des alcaloïdes naturels, et cependant cette industrie a pris ailleurs un développement bien autrement considérable que chez nous; c'est que l'alcool et tous ses dérivés sont frappés chez nous de droits exorbitants. Dans Paris, le montant de ces droits quadruple la valeur de l'alcool et rend son emploi impossible; au dehors de Paris même, ils sont excessifs, et dans les cas où la nature des opérations chimiques permet la dénaturation, le prix de l'alcool est encore doublé par les droits qui accompagnent cette formalité fiscale.

Le sel marin, qui est la base de toutes nos industries chimiques, ne subit pas de droit; mais la faveur de l'*exercice* entraîne des frais qui sont quelquefois hors de proportion avec l'importance de l'industrie exploitée.

La plupart des matières premières employées dans l'industrie des matières colorantes artificielles sont frappées de droits plus ou moins importants. Nous avons sous les yeux un tableau représentant le montant des droits de douane et de régie ainsi que les charges diverses dont est grevée, en France, une fabrique de matières colorantes, et qu'une fabrique des mêmes produits n'a pas à supporter en Angleterre; le total de ces charges est de 200,000 francs pour un établissement dont la production est de 4 millions de francs.

Or, chose étonnante, tandis que notre industrie nationale est ainsi frappée, les produits fabriqués à l'étranger entrent en franchise! C'est la protection de la production étrangère!

L'anomalie que nous signalons est constatée dans une foule de nos industries chimiques. Est-il surprenant, dès lors, de voir échouer la bonne volonté de nos manufacturiers? Pourquoi s'étonner de voir nos découvertes transportées à l'étranger, nos inventeurs s'établir en Suisse ou ailleurs, et certaines de nos industries, florissantes naguère, languir et même disparaître?

II. La législation relative aux brevets d'invention exerce sur l'industrie des produits chimiques, tant au point de vue national qu'au point de vue de nos relations avec les autres pays, une influence capitale; elle a préoccupé de tous temps les jurys des Expositions internationales; à l'Exposition de 1878, elle a été l'objet d'une discussion des plus approfondies de la part du Congrès international de la propriété industrielle.

Sans vouloir examiner en détail les arguments qu'on a fait valoir depuis vingt ans pour le maintien, le changement ou la suppression de la loi de 1844, ce qui sortirait de notre

compétence, nous pensons ne pouvoir laisser absolument de côté une question qui touche de si près aux intérêts de notre industrie, de nos savants, de nos inventeurs.

La loi des brevets d'invention, qui garantit à l'inventeur son droit de propriété, moyennant certaines conditions, est-elle équitable, utile à la société, avantageuse pour l'inventeur?

Nous n'hésitons pas à nous prononcer pour l'affirmative.

La société, tout d'abord, a intérêt à augmenter la somme de connaissance dont elle peut tirer parti; le patrimoine commun de l'humanité, dans lequel chacun peut à loisir prendre sa part de jouissances, d'où chacun peut tirer la semence d'une nouvelle découverte, ne saurait être assez étendue; donner à la société la propriété d'une invention, après en avoir laissé, pendant un temps déterminé, la jouissance intégrale et complète à l'auteur de cette invention, est la meilleure manière de répandre, de vulgariser, de diffuser la science, ses applications, le bien-être qu'elles procurent. Si l'inventeur n'est pas garanti, si aucune mesure législative ne lui permet de rester en possession de sa découverte, il fera tous ses efforts pour la cacher, pour l'exploiter en secret, pour en tirer, dans son intérêt personnel, la plus grande somme d'avantages possible; mais il n'en fera profiter la société qu'indirectement, et son invention pourra disparaître avec lui; le secret de fabrique a, dans bien des industries, retardé pendant des siècles les progrès de la civilisation. Il n'est donc pas douteux qu'au point de vue de la société la loi sur les brevets d'invention soit avantageuse.

En est-il de même pour l'inventeur? Cela nous paraît incontestable : nous comprenons bien qu'un manufacturier en situation d'exploiter lui-même, dans sa propre usine, les découvertes qu'il aura faites n'éprouve pas le besoin d'être garanti; mais le savant qui, dans son laboratoire, aura réalisé un progrès important pour l'industrie, découvert un corps nouveau, appliqué quelque réaction intéressante, créera-t-il une usine pour exploiter son invention? ou, s'il préfère s'adresser à un industriel, devra-t-il, sans autre garantie, abandonner à l'honneur et à la bonne foi de son associé le fruit de son travail? Quel recours aura-t-il contre ceux qui le tromperont? contre ceux qui le copieront, l'imiteront? Le découragement s'emparera promptement de l'inventeur; abandonné à ses propres forces, sans autorités pour combattre, il renoncera à une lutte souvent impossible, et, ne trouvant dans la loi aucune protection, aucun stimulant, il perdra tout esprit d'investigation et de recherches.

L'expérience, d'ailleurs, est faite sur ces points : les pays où se font le plus grand nombre d'inventions sont ceux où la loi protège les inventeurs.

M. Hofmann, l'illustre professeur de Berlin, constatait déjà ce fait dans le rapport qu'il publia sur l'Exposition de 1867 : après avoir établi que toutes les inventions importantes qui sont la base de l'industrie des couleurs artificielles, ont été réalisées en Angleterre et en France, il démontre que, pour l'Allemagne, l'état défectueux de la législation en matière de brevets, peut seul expliquer cette circonstance singulière. En ce qui concerne la Suisse, où il n'existe, comme on sait, aucun brevet, son langage mérite d'être rappelé.

« La Suisse, dit-il, possède d'excellents établissements d'instruction professionnelle, des usines florissantes, fabricant avec succès toutes les matières colorantes de l'aniline; il semble qu'elle ait là, réunis, tous les éléments qui peuvent provoquer l'esprit d'initiative, faire naître des découvertes, aiguillonner le progrès, et pourtant la Suisse n'a rien découvert, elle n'a même apporté à cette fabrication aucun perfectionnement de quelque importance. C'est que nulle part n'est plus complète la négation du principe de la propriété industrielle du brevet d'invention. Or, ce n'est pas la contrefaçon avouée et pratiquée hautement, érigée pour ainsi dire en système, ne reculant devant aucune de ses conséquences, qui peut encourager les inventeurs à produire. »

Ces lignes, bonnes à méditer, émanant de la plume d'un homme aussi autorisé que M. Hofmann, n'ont pas convaincu notre collègue, M. Picard, membre du jury international pour la Suisse, qui, dans son rapport sur l'Exposition de 1878, admet que « le plus simple, le plus franc, le plus moral et encore le plus sûr pour le chimiste inventeur, est de ne pas prendre de brevet, et de garder son secret aussi longtemps que possible. »

Mais ne se donne-t-il pas à lui-même la réponse la plus topique, lorsqu'il ajoute : « Je sais bien qu'entre concurrents le soudoiement des ouvriers et des contremaîtres est en pleine vigueur. » Cet aveu, basé assurément sur l'expérience que le savant professeur de Bâle a acquise dans ces dernières années à plusieurs reprises dans sa propre ville, est un argument sans réplique en faveur des brevets.

Tout en étant partisan déclaré des brevets d'invention, nous ne pouvons méconnaître que les lois existantes présentent des lacunes, et qu'au point de vue de nos relations internationales la loi de 1844 est fréquemment nuisible aux intérêts des inventeurs comme à ceux de l'industrie française tout entière.

Il est certain que la suppression du droit de propriété de l'inventeur pour non-payement de taxe, pour non-exploitation, etc., est dure; mais il ne serait pas difficile de trouver une modification plus libérable à cette disposition.

Il serait désirable que la valeur légale, réelle, d'un brevet pût être déterminée; car il arrive fréquemment qu'une industrie est tenue en échec par un brevet dont la valeur est douteuse, aucun fabricant honorable ne voulant s'exposer à empiéter sur un terrain réservé et à être taxé de contrefacteur. Ne pourrait-on arriver, autrement que par une demande de déchéance ou par un procès de contrefaçon, à faire établir si une invention est réellement brevetable?

La disposition de la loi française, qui donne la propriété d'un corps à celui qui l'a fabriqué le premier, a donné lieu à de nombreuses contestations; la jurisprudence a établi que ce qui constitue l'invention c'est le fait d'avoir produit ce corps industriellement; mais n'y a-t-il pas là quelque exagération, puisqu'il semble en résulter que le savant qui aura découvert ce corps sans avoir eu l'idée d'en faire l'objet d'une exploitation industrielle, n'aura pas le droit ultérieurement de revendiquer la possession d'une chose dont il est le véritable créateur; et, d'autre part, n'est-il pas à craindre que ce titre de possession n'arrête la découverte d'autres procédés industriels, beaucoup plus avantageux peut-être, mais qu'on n'aura pas intérêt à rechercher, puisqu'ils ne pourront profiter qu'au premier inventeur? La loi anglaise ne donne de brevets qu'aux *procédés.*

La publicité donnée aux brevets présente, à côté d'avantages incontestables, un danger sérieux pour les inventeurs; les industriels des pays voisins ne manquent pas de profiter de ces découvertes ainsi publiées, et font à l'inventeur une concurrence redoutable, non-seulement sur les marchés étrangers, mais même dans son propre pays.

Enfin on peut se demander si le monopole du brevet d'invention n'est pas une entrave réelle pour l'industrie d'un pays, qui se trouve à la merci de l'intelligence ou de l'activité d'un inventeur, et cette considération prend une importance d'autant plus grande que la loi de 1844 donne à l'étranger même le droit de prendre des brevets en France, tandis qu'il n'y a point de réciprocité à l'étranger pour le Français; ceci s'applique notamment à la Suisse, qui repousse le principe même des brevets.

Ces derniers inconvénients, dont on ne peut méconnaître l'importance, car ils ont mis plusieurs de nos industries dans une situation véritablement déplorable, ont depuis longtemps appelé l'attention des jurisconsultes et des manufacturiers de la plupart des pays où l'invention est protégée : divers systèmes ont été proposés pour améliorer cette législation.

Le Congrès de Vienne a adopté la résolution suivante : « Il convient d'établir des règlements obligeant le breveté, dans le cas où l'intérêt public l'exigerait, à permettre l'emploi de son invention à toutes les personnes sérieuses qui en feraient la demande, moyennant une juste rémunération. »

C'est le système des *licences obligatoires traditionnelles.*

L'*expropriation pour cause d'utilité publique* est considérée aujourd'hui par de bons esprits comme un corollaire excellent de la loi des brevets. L'une et l'autre de ces mesures présentent, à l'application, des difficultés presque insurmontables : Qui sera juge de l'importance que l'intérêt public attache à la délivrance des licences ou à l'expropriation d'un brevet? Comment établir avec équité le montant de la rémunération? Sur quelle base

fixer le prix de l'expropriation? Quel sera le jury compétent pour trancher de pareilles questions?

La valeur d'une invention ne peut s'établir à l'avance; telle découverte pleine de promesses devient sans valeur, lorsque l'expérience a parlé, ou lorsqu'un autre inventeur s'est présenté; au contraire, les circonstances, la faveur du public, des résultats nouveaux, peuvent transformer une invention sans grand intérêt en une découverte capitale.

Il nous paraît difficile de trouver au milieu de ces difficultés une voie véritablement équitable.

M. Poirrier, dont l'expérience en ces matières rend l'avis précieux, a présenté au Congrès de 1878 un système nouveau, basé sur la suppression pure et simple du *monopole d'exploitation;* « liberté pour tous d'exploiter l'invention, moyennant payement de redevance à l'inventeur, » telle est sa formule. La rémunération de l'inventeur aurait une double base : l'une fixe, l'autre proportionnelle, les deux étant déterminées par une commission d'examen; la redevance fixe serait établie d'après la classe à laquelle le brevet appartient (il y aurait six classes, comportant des redevances de 2,500, 5,000, 12,500, 25,000, 100,000 francs) : la redevance proportionnelle serait due sur le chiffre des ventes, et elle varierait de 2 à 10 pour 100, selon la nature de l'industrie.

En pratique, il nous paraît que ce système présenterait des difficultés assez nombreuses : l'obligation pour l'inventeur de traiter avec toutes les maisons qui réclameraient une licence lui impose, sous peine d'être lésé dans ses intérêts, une surveillance incessante, un examen pour ainsi dire journalier de la comptabilité de ces maisons. Cette ingérence dans leurs affaires amènera forcément des conflits; car il n'est pas téméraire d'admettre que bien des industriels chercheront à échapper, d'une façon ou de l'autre, à une perception qu'ils considéreront comme d'autant plus onéreuse qu'ils ne seront pas seuls à bénéficier de l'invention; la plupart des découvertes n'ont en effet d'intérêt pour un manufacturier que s'il est seul, ou presque seul à l'exploiter. Il nous paraît donc qu'au point de vue de l'inventeur le système de M. Poirrier présente des dangers sérieux ou du moins de grandes difficultés d'application.

Dans le cas où la découverte serait réalisée non plus par un savant, mais par l'industriel lui-même, admettra-t-on qu'il ne cherche pas à en rester seul possesseur? Il est difficile de croire qu'un fabricant de produits chimiques ayant trouvé un procédé nouveau ne fera pas tous ses efforts pour en conserver le monopole, dût-il risquer de gagner moins qu'en cédant sa découverte à ses confrères.

Il ne prendra donc pas de brevet, et son invention deviendra *un secret de fabrique.*

Nous avons montré plus haut quelles peuvent être les conséquences de cette situation.

Le système de M. Poirrier prouve par son originalité que la question des brevets peut être étudiée sous bien des faces; il fait honneur à l'esprit progressiste de son auteur, et servira de jalon dans l'étude de cette question si délicate; mais il n'entrera pas sans modifications dans la pratique.

Les diverses propositions dont nous venons d'effleurer l'examen, l'abolition du brevet, la licence obligatoire, etc., ont plusieurs points communs : elles paraissent se préoccuper beaucoup plus de l'intérêt général ou de l'intérêt des industriels, que de celui des inventeurs; car elles ont pour effet de limiter les droits de ces derniers; leurs auteurs admettent que la propriété de l'invention n'est pas absolue; l'inventeur, disent-ils, a puisé dans le fonds commun, accumulé par le travail, la science et l'expérience, une partie de ses matériaux ou de ses méthodes.

Mais où donc commence alors l'invention? Quelle est donc l'œuvre intellectuelle qui soit sortie une, tout entière du cerveau de l'homme? Est-il une œuvre littéraire, une œuvre artistique qui n'ait un lien quelconque avec celles qui l'ont précédée? La propriété littéraire et artistique est admise aujourd'hui par tous les peuples civilisés. Comment pourraient-ils méconnaître la propriété industrielle?

La loi de 1844 peut sans nul doute être améliorée; telle qu'elle est, elle rend de grands services et ils seront d'autant plus éclatants que la loi sera mieux respectée : que les juges qui sont chargés de la faire observer sévissent sans faiblesse contre ceux qui la violent

ouvertement; que les propriétaires des brevets d'invention trouvent dans les tribunaux de leur pays justice prompte et sévère; que les contrefacteurs comprennent enfin que le vol d'une invention est aussi répréhensible et aussi puni qu'un autre vol, et le brevet d'invention, seule garantie de l'inventeur, reprendra le rang qu'il n'aurait jamais perdu s'il avait été suffisamment protégé.

Quant aux rapports qui doivent exister entre les différentes nations; est-il donc impossible d'arriver à un traité qui règle cette grosse difficulté? Les nations s'unissent entre elles pour l'examen de tout ce qui touche à leur bien-être commun, et il serait inadmissible qu'elles s'entendissent pour régler une question de propriété! Une loi internationale destinée à protéger l'inventeur est une nécessité : à défaut de loi, des conventions sur des brevets devraient être une des conditions des traités de commerce.

Sans loi, sans convention, le brevet d'invention, qui livre nos découvertes à l'étranger, qui donne des armes à nos voisins, est une duperie. »

M. Ch. Lauth fait suivre cette dissertation de la lettre qu'il écrivit au ministre Teisserenc de Bort au moment de l'Exposition universelle, sur la nécessité de créer en France des Écoles spéciales de chimie telles qu'elles existent en Allemagne et en Suisse. Enfin M. Ch. Lauth qui a tant contribué aux progrès de l'industrie des couleurs d'anile, a traité, dans son rapport, cette question avec un grand développement. — C'est presque un traité *ex professo* qui ne forme pas moins de 80 pages in-8°. Nous n'avons pas cru pouvoir nous emparer de ce travail qui, à lui seul, fera vendre le livre jusqu'au dernier exemplaire.

PRODUITS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELS

I

VANILLINE

I. La fabrication de la vanilline, c'est-à-dire du principe odorant de la vanille, est une industrie toute nouvelle; elle a été créée, en 1874, par MM. Tiemann et Haarmann. Elle constitue une très-brillante application d'un ensemble de recherches scientifiques.

En 1861, M. Hartig découvrit, dans la sève descendante du *Larix Europea*, une matière cristallisable qu'il appela *laricine*. Un peu plus tard, d'autres observateurs ayant trouvé dans diverses espèces de conifères une substance analogue, l'appelèrent *abiétine*. En 1866, M. Kubel d'Holzminden montra que la laricine et l'abiétine ne sont qu'un seul et même composé, qu'il nomma *coniférine*; il indiqua le moyen de préparer ce corps à l'état de pureté, le caractérisa comme un glucoside, et reconnut de plus que, dans son dédoublement sous l'influence des acides, il se forme un corps doué de l'odeur de la vanille.

En 1874, MM. Tiemann et Haarmann, en étudiant de plus près les réactions de la coniférine, virent que, sous l'influence des agents d'oxydation, il donne naissance à un composé cristallisé identique au *givre* de la vanille. Depuis, les travaux de M. Tiemann et de ses collaborateurs ont donné à l'histoire de la coniférine et à celle de la vanilline un développement et un intérêt considérables.

II. Indiquons d'abord quelques-uns des résultats scientifiques obtenus; il sera facile ensuite d'exposer leur application industrielle.

Peu de composés ont donné lieu à autant d'erreurs et de contradictions que le givre de vanille. Étudié par de nombreux auteurs, sa composition n'a été fixée qu'en 1872 par M. Carles, qui reconnut que ce corps est un dérivé méthylé. En réalité, cette substance, appelée *vanilline* ou *aldéhyde vanillique*, est l'aldéhyde méthylprotocatéchique :

$$C^8H^8O^3 = C^6H^3 \begin{cases} H^3 \\ OH \\ CHO \end{cases}$$

Oxydée, elle donne l'acide vanillique :

$$C^8H^8O^4 = C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \\ CO^2H \end{cases}$$

Hydrogénée, elle donne l alcool vanillique :

$$C^8H^{10}O^3 = C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \\ CH^2OH \end{cases}$$

La coniférine ne se rattache pas directement à la vanilline. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{16}H^{22}O^8$. Ce glucoside, sous l'influence de certains ferments solubles et particulièrement de l'émulsine, se dédouble en glucose et en *alcool coniférylique*, corps bien cristallisé :

$$\underbrace{C^{16}H^{22}O^8}_{\text{Coniférine.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{10}H^{12}O^3}_{\text{Alcool coniférylique.}}$$

Cet alcool coniférylique est un alcool-phénol dont la nature n'est pas encore parfaitement établie ; on sait cependant que c'est un composé méthylé. Oxydé, il donne de la vanilline. Ce dernier fait explique comment cette même vanilline prend naissance dans l'oxydation du glucoside générateur de l'alcool coniférylique : la coniférine.

III. La coniférine étant la matière première de la production de la vanilline, on a dû chercher une méthode pour la préparer en grande quantité. On en récolte actuellement plusieurs centaines de kilogrammes, chaque année, dans les forêts de l'Allemagne du Nord. Son prix variant entre 60 et 80 francs le kilogramme, sa fabrication constitue un produit accessoire de l'exploitation des bois résineux.

Elle se trouve dans la sève descendante. Pendant la belle saison, lorsqu'on abat les arbres, on les ébranche et on les écorce. En raclant immédiatement le tronc mis à nu avec une lame d'acier, on rassemble le cambium, qu'on recueille aussitôt avec une éponge ; celle-ci est exprimée, de temps en temps, dans un seau. Cette opération doit suivre de très-près l'écorçage pour éviter la dessiccation du liquide. De plus, l'écorçage lui-même doit être fait aussitôt après l'abatage des arbres. Un arbre de taille moyenne donne ainsi d'ordinaire de 4 à 5 litres de liquide, souvent jusqu'à 8 litres. Le liquide laiteux recueilli est rapidement altérable, et la fermentation qu'il subit détruit la coniférine. On le porte donc immédiatement à l'ébullition, pendant un quart d'heure, dans une chaudière, de manière à coaguler l'albumine, et on le filtre bouillant sur une chausse de laine. On l'évapore ensuite, de manière à le réduire au cinquième de son volume primitif. Par refroidissement, il se dépose de la coniférine en petits cristaux blancs qu'on recueille en versant le mélange sur une toile ; on les égoutte ensuite, puis on les exprime ; enfin, on les abandonne à la dessiccation ; 1 litre de cambium donne de 8 à 10 grammes de coniférine.

IV. Tout d'abord, la transformation de la coniférine en vanilline était obtenue par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Le procédé décrit dans le brevet français de M. Haarmann est le suivant :

10 parties de coniférine sont dissoutes dans l'eau chaude et versées en filet mince, dans un mélange, modérément chaud, de 10 parties de bichromate de potasse, 15 parties d'acide sulfurique et 80 parties d'eau. La liqueur est ensuite soumise pendant trois heures à l'ébullition. Pour extraire la vanilline formée, on traite la masse refroidie par de l'éther. Ce dissolvant s'empare de la vanilline, sous l'influence de l'agitation. On concentre, par distillation, la liqueur éthérée préalablement décantée, et on l'agite ensuite avec une solution concentrée de bisulfite de soude. Ce sel formant avec la vanilline une combinaison soluble dans l'eau, le produit à purifier passe dans la liqueur aqueuse, tandis que les impuretés restent dans l'éther. La combinaison de bisulfite de soude et de vanilline est alors décomposée par l'acide sulfurique, et la vanilline reprise encore une fois par l'éther. On distille le dissolvant, et on purifie le produit par cristallisation dans l'eau.

Actuellement, on oxyde la coniférine, non plus par l'acide chromique, mais par le permanganate de potasse. Il est nécessaire d'opérer à basse température.

V. D'autres réactions fournissent également de la vanilline : l'éthyleugénol donne, par oxydation, de la vanilline (M. Wassermann); le gaïacol, traité par l'élégante méthode de M. Reimer, c'est-à-dire par le chloroforme et la potasse, en fournit également (MM. Reimer et Tiemann); enfin l'acétyleugénol en produit aussi par oxydation.

VI. Cette dernière réaction a été brevetée en 1876 par M. de Laire, qui décrit ainsi sa méthode :

L'eugénol pur, extrait de l'essence de girofle, est chauffé pendant deux heures dans un appareil à cohober, avec son équivalent, l'anhydride acétique; il se transforme alors en acétyleugénol. On laisse refroidir le produit, et on le délaye dans plusieurs fois son poids d'eau. La liqueur, chauffée doucement, est additionnée peu à peu d'une solution étendue de permanganate de potasse contenant 1,500 grammes de ce sel pour 1,000 grammes de composé acétylé. On sépare par filtration l'oxyde de manganèse; on sature par la soude, et l'on concentre. Après refroidissement et acidulation par l'acide sulfurique, on extrait la vanilline par agitation du liquide avec de l'éther. Depuis 1876, le procédé a été un peu modifié : on prépare l'acétyleugénol par le chlorure acétique, et la proportion de permanganate employée est plus forte.

VII. M. de Laire, concessionnaire des brevets de MM. Haarmann et Tiemann, fabrique aujourd'hui régulièrement la vanilline, et l'influence de la nouvelle industrie n'a pas tardé à se montrer. La vanille naturelle, qui valait, en 1875, de 150 à 200 francs le kilogramme, ne se vend, en 1878, que de 20 à 50 francs. Un tel changement dans les prix ne peut être causé uniquement par la présence, sur le marché, de la vanilline artificielle; mais il semble dû, pour une grande part, à la fabrication dont nous venons de parler. Dès maintenant, la quantité de vanilline consommée en France est assez considérable : M. de Laire transformé, en 1878, 100 kilogrammes de coniférine en vanilline; cette quantité correspond à un poids important de vanille, celle-ci contenant de 1.5 à 2.5 pour 100 de vanilline.

VIII. M. de Laire est, en France, le seul fabricant de vanilline; il n'est cependant pas le seul exposant de cet intéressant produit.

Dans la vitrine de MM. Adrian et C^ie^ figure un échantillon de ce composé préparé par M. Sérullas en suivant une voie différente de celle indiquée par MM. Tiemann et Haarmann.

Au commencement du siècle, Bomare, Parmentier, Deslauriers et Vogel avaient successivement constaté la présence d'un corps doué d'une odeur de vanille dans la décoction des semences d'avoine. En 1814, Journet essaya vainement d'isoler ce principe. M. Sérullas a été plus heureux. Il a extrait de l'avoine un beau composé cristallisé en aiguilles blanches, un glucoside qu'il nomme *avénéine* et qui est très-notablement différent de la coniférine. L'avénéine oxydée avec ménagement donne de l'aldéhyde méthylprotocatéchique.

La vanilline de M. Sérullas n'est encore qu'un produit de laboratoire, mais elle présente un certain intérêt à cause de son origine.

II

ACIDE SALICYLIQUE

I. Après les beaux travaux de Piria, de M. Cahours et de Gerhardt sur l'acide salicylique et ses dérivés, après la belle synthèse de cet acide réalisée en 1860 par MM. Kolbe et Lautemann en fixant sur le phénol les éléments de l'acide carbonique, cet acide était resté une substance relativement rare dans les laboratoires, tirant tout son intérêt des connaissances générales que son étude avait fournies. En 1874, M. H. Kolbe, guidé par les relations étroites qu'il avait contribué à établir entre l'acide salicylique et le phénol, rechercha et constata pour le premier de ces corps les propriétés antiseptiques si bien connues pour le second. Ayant alors repris l'étude de la réaction synthétique qu'il avait découverte antérieurement avec M. Lautemann, il l'approfondit suffisamment pour la rendre suscep-

tible de servir de base à une industrie nouvelle. Il indiqua donc simultanément et les usages pour lesquels l'acide salicylique peut être employé et les méthodes à suivre pour le produire facilement et régulièrement.

II. D'après le texte du brevet de M. Kolbe, voici la méthode à suivre pour fabriquer l'acide salicylique :

On dissout du phénol cristallisé dans son équivalent de soude caustique, en solution aqueuse concentrée. On évapore la liqueur dans un vase de tôle de forme plate, et l'on chauffe à un feu modéré la masse qui en résulte et qui forme d'abord une pâte épaisse. On agite constamment en continuant l'action de la chaleur jusqu'à ce que le tout ait pris la forme pulvérulente. On obtient ainsi du phénol sodé, substance hydroscopique plus ou moins colorée en rose par des substances étrangères; on l'enferme encore chaud dans les vases destinés à le conserver. Il faut éviter l'emploi d'un excès de soude ou de phénol, le mélange brunissant alors pendant la dessiccation et donnant plus tard un rendement plus faible.

Le phénol sodé étant chauffé au bain d'huile dans une cornue de fer vers 100 degrés, on fait passer sur lui un courant d'acide carbonique sec, et on laisse la température s'élever lentement jusque vers 180 degrés. Quand le courant gazeux a été maintenu dans ces conditions pendant fort longtemps, du phénol distille et se dégage avec une abondance croissante. L'opération est terminée quand, à cette température, en présence du courant du gaz carbonique, il ne passe plus de phénol. Il a alors distillé une quantité de phénol sensiblement égale à la moitié de celle employée.

On peut, pour abréger, introduire dans la cornue métallique le mélange de phénol et de soude non desséché, et chauffer le tout : l'eau distille, et l'on ne fait ensuite passer le gaz carbonique que lorsque la masse cesse de fournir des vapeurs, la température ayant atteint 180 degrés.

Le produit de la réaction est de couleur chamois. On le dissout dans l'eau, et on ajoute à la solution brune de l'acide chlorhydrique : il se précipite un magma épais d'acide salicylique. On recueille le précipité sur des toiles, on l'exprime et on le purifie par une nouvelle cristallisation ou par sublimation.

III. Les réactions qui s'effectuent ainsi sont les suivantes d'après M. Kolbe :

Le phénol sodé, sous l'influence simultanée de l'acide carbonique et de la chaleur, se transforme en phénol et en phénol disodé :

$$\underbrace{2C^6H^5NaO}_{\text{Phénol sodé.}} = \underbrace{C^6H^6O}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^6H^4Na^2O}_{\text{Phénol disodé.}}$$

Le phénol disodé reste dans la cornue, tandis que le phénol régénéré distille. Le phénol disodé, se combinant directement au gaz carbonique, donne naissance à du salicylate de soude sodé ou sodium salicylate de soude, composé dont l'existence est facilement expliquée par la double fonction phénol-acide de l'acide salicylique :

$$\underbrace{C^6H^4Na^2O}_{\text{Phénol disodé.}} + CO^2 = \underbrace{C^8H^4Na^2O^3}_{\text{Salicylate de soude sodé.}}$$

IV. M. Kolbe a fait à ce sujet une observation des plus intéressantes. Si, au lieu d'employer la combinaison de phénol et de soude, on se sert des combinaisons calcique et barytique, les choses se passent comme il vient d'être dit; mais avec le phénol potassé il n'en est plus de même, et l'on obtient dans les conditions indiquées non plus de l'acide salicylique, mais son isomère, l'acide paraoxybenzoïque ou, plus exactement, un mélange des deux isomères en proportions variables avec les conditions de l'expérience : jusqu'à 145 degrés, il se forme surtout de l'acide salicylique, tandis qu'au delà de 170 degrés on n'obtient que de l'acide paraoxybenzoïque presque pur.

Ces modes d'action si différents de la soude et de la potasse ont été expliqués par des expériences dues surtout à M. Ost. Ils doivent être attribués à l'inégale stabilité des sels de soude et de potasse sous l'influence de la chaleur. Le salicylate de soude, chauffé à

220 degrés, se décompose en salicylate de soude sodé, phénol et acide carbonique, tandis que, dans les mêmes circonstances, le salicylate de potasse donne du paraoxybenzoate de potasse potassé, du phénol et de l'acide carbonique.

V. La purification de l'acide salicylique peut être effectuée de diverses manières. On peut, d'après M. Rautert, le distiller en le chauffant vers 70 degrés, et en le soumettant alors à un courant de vapeur d'eau surchauffée vers 170 degrés : le produit distillé ainsi est incolore. Toutefois cette distillation est accompagnée de la destruction d'une partie notable de la matière.

M. Eudemann conseille de traiter l'acide brut par précipitation fractionnée; le produit transformé en sel soluble est additionné peu à peu d'acide chlorhydrique, les premières portions entraînant toute la matière colorante.

Enfin, et c'est là le mode opératoire le plus avantageux, on peut transformer l'acide en sel de chaux, soluble dans l'eau, qu'on traite par du noir animal jusqu'à décoloration et qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

VI. La pratique a conduit à modifier les conditions dans lesquelles on fabrique l'acide salicylique. Actuellement, au lieu d'opérer dans des cornues, on dispose le phénol sodé sec sur des toiles métalliques, dans des sortes d'étuves chauffées aux températures indiquées plus haut et traversées par un courant de gaz carbonique.

VII. MM. Schlumberger et Cerckel, concessionnaires en France des brevets de M. Kolbe, ont exposé de l'acide salicylique ainsi qu'un très-grand nombre de ses dérivés : notamment des salicylates formés par les bases les plus diverses, minérales et organiques, de l'éther méthylique (essence de *Gaultheria procumbens* artificielle), de l'acide paraoxybenzoïque, etc.

VIII. Ils ont présenté également de l'acide cressotinique, homologue de l'acide salicylique et de ses isomères, M. Kolbe a montré, en effet, que les phénols homologues du phénol ordinaire, le crésylol notamment, peuvent fixer comme lui de l'acide carbonique et donner ainsi naissance à des acides-phénols homologues des acides oxybenzoïques.

IX. Pendant quelque temps la thérapeutique a employé des quantités considérables de salicylate de soude pour le traitement des affections rhumatismales. Cette consommation a beaucoup diminué. Les propriétés antiseptiques de l'acide lui-même ont, au contraire, donné à sa fabrication une certaine importance : on les a appliquées notamment à la conservation des matières alimentaires; les brasseurs en font usage assez fréquemment pour empêcher les fermentations secondaires.

III

PRODUITS DE LA DISTILLATION DES VINASSES DE BETTERAVE

I. Les vinasses, résidu de la distillation des mélasses de betterave fermentées, sont pour notre pays une source abondante de sels potassiques. Elles sont évaporées, puis le résidu est incinéré pour donner le *salin de betterave*. Cette fabrication déverse dans l'atmosphère des produits gazeux qui ne sont pas sans inconvénients; de plus, elle entraîne la perte de produits azotés abondants dans la matière première. On a donc eu l'idée, depuis longtemps, de détruire par la chaleur et à l'abri de l'air les matières organiques des vinasses et de recueillir les portions condensables des gaz formés dans ces conditions. Toutefois, cette idée est restée sans application industrielle, et, jusqu'à cette époque, toutes les fabriques ont calciné le salin sur la sole d'un four à réverbère, en perdant les produits volatils entraînés avec les gaz du foyer.

C'est à M. Vincent qu'appartient le mérite d'avoir réalisé en 1877 cette importante modification d'une industrie considérable. D'après ses indications, dans la grande usine de MM. Tilloy, Delaune et C^ie^, à Courrières, la décomposition en vase clos du produit de l'évaporation des vinasses fonctionne régulièrement; elle donne en sels ammoniacaux et en produits divers des résultats qui assurent au nouveau procédé de réels avantages. Il y

a plus : la nature des substances condensées et le parti qu'a su en tirer M. Vincent donnent au travail de ce chimiste un intérêt à la fois théorique et pratique.

II. Indiquons d'abord la marche des opérations effectuées à l'usine de Courrières.

Les vinasses, qui marquent d'ordinaire 4° Baumé, sont concentrées à l'air libre jusqu'à 37 degrés, puis introduites directement dans des cornues en fonte où elles sont soumises à la distillation. La calcination dure quatre heures environ. Le résidu des cornues est une matière noire, très-poreuse, formée d'un mélange de charbon et de salin : ce résidu léger est facile à lessiver; de plus, il est relativement plus riche en carbonate de potasse que le salin des fours à réverbère.

Les gaz qui se dégagent sont dirigés dans des appareils de condensation assez analogues à ceux en usage dans les fabriques d'acide pyroligneux. Ils s'y dépouillent des produits condensables, puis ils sont conduits sous les grilles des foyers où on les utilise comme combustible. On en obtient environ 30 mètres cubes pour 100 kilogrammes de mélasse de betterave traités.

III. Les produits condensés sont complexes. M. Vincent y a trouvé des sels ammoniacaux, de l'alcool méthylique, du sulfure de méthyle, de l'acide acétique, des acides gras supérieurs en moindre quantité, des nitriles de ces divers acides et surtout du nitrile acétique, des ammoniaques méthylées, et enfin des goudrons.

Le liquide brut, séparé des goudrons et saturé par l'acide sulfurique, est d'abord chauffé dans un appareil distillatoire; on recueille dans les vapeurs condensées de l'alcool méthylique et du nitrile acétique avec quelques nitriles homologues. L'évaporation étant ensuite poursuivie dans des chaudières, la liqueur donne par refroidissement des cristaux de sulfate d'ammoniaque. L'eau-mère, lorsqu'elle a été suffisamment dépouillée de sulfate d'ammoniaque par plusieurs cristallisations successives, contient encore 8 à 9 pour 100 d'azote, presque tout entier sous forme de triméthylamine.

Quant aux goudrons, on en extrait par distillation des huiles volatiles, riches en bases pyridiques et des eaux ammoniacales. Dans le but d'augmenter le rendement des appareils, on a, dans ces derniers temps, à Courrières, concentré davantage les vinasses avant de les introduire dans les cornues. Cette modification a apporté des changements notables à la nature et aux proportions des produits engendrés. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

IV. Voici, d'après Lamy, quelques chiffres relatifs aux rendements obtenus dans l'usine de Courrières à l'origine de la fabrication. « Chaque jour, dans cette usine, on met en œuvre 98,000 kilogrammes de mélasse qui fournissent 250 hectolitres d'alcool fin à 90° G. L., et 400,000 kilogrammes de vinasses. De celle-ci on retire d'abord 10,000 kilogrammes de salin de potasse, produit essentiel et principal du traitement; ensuite, en produits de condensation accessoires, mais industriels et rémunérateurs : d'une part, 1,600 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque, 100 kilogrammes d'alcool méthylique, et 1,800 kilogrammes d'eaux-mères concentrés de sels de triméthylamine; d'autre part, 4,000 kilogrammes de goudron qui donnent à la distillation 360 kilogrammes d'huiles, 2,000 kilogrammes d'eaux ammoniacales et 1,600 kilogrammes de brai.

Passons maintenant en revue les divers produits ainsi obtenus.

V. Le *sulfate d'ammoniaque* est simplement essoré après cristallisation et livré au commerce.

VI. L'*alcool méthylique* est obtenu par un traitement à la chaux du flegme recueilli pendant les premiers moments de la concentration des eaux ammoniacales saturées par l'acide sulfurique. On le distille et on le rectifie après neutralisation.

VII. Les *nitriles des acides gras*, et particulièrement le nitrile acétique ou cyanure de méthyle, accompagnent l'alcool méthylique dans le flegme dont il vient d'être question. Ils se trouvent décomposés, lors du traitement à la chaux, en acides gras qui se combinent à la chaux et en ammoniaque. De tous les acides gras, le plus abondant, après l'acide acétique, est l'acide propionique.

VIII. Le *sulfate de triméthylamine* s'accumule, avons-nous dit, dans les eaux-mères du sulfate d'ammoniaque qui constituent un liquide noir et fort impur. On décompose ces eaux-

mères par la chaux éteinte, afin de mettre en liberté les alcalis volatils qu'on recueille dans de l'acide chlorhydrique. On concentre par ébullition la solution de chlorhydrate ainsi obtenue, et, lorsque la température a été élevée jusqu'à 140 degrés, on abandonne au refroidissement : tout le chlorhydrate d'ammoniaque se dépose entraînant un peu de chlorhydrate de triméthylamine. L'eau-mère, décantée et concentrée jusqu'à la température de 200 degrés, donne par refroidissement une cristallisation abondante de chlorhydrate de triméthylamine. Ce sel peut servir à préparer la triméthylamine elle-même : il suffit de le traiter par la chaux.

Il résulte d'observations de M. Vincent et de MM. Duvillier et Buisine que, lorsqu'on décompose par la chaleur des vinasses très-concentrées, la triméthylamine est plus ou moins mélangée de diméthylamine et même de monométhylamine, de propylamine et d'isobutylamine. Au contraire, quand on opère avec des vinasses à 36 degrés, on n'obtient à peu près que de la triméthylamine. Récemment, M. Vincent a pu isoler ainsi des quantités considérables de sels de diméthylamine.

IX. Avant le travail de M. Vincent, la triméthylamine, ainsi d'ailleurs que les deux autres ammoniaques composées qui l'accompagnent, était une rareté de laboratoire. La production industrielle par quantités énormes (près de 1 tonne de sel par jour) d'un corps à peine connu et pour lequel on ne pouvait dès lors prévoir une application, devenait presque un inconvénient. Il était dès lors nécessaire de trouver un usage de la triméthylamine. Les recherches de M. Vincent lui ont fait connaître une première solution de ce problème : la décomposition pyrogénée du chlorhydrade de triméthylamine donne, en effet, naissance à des produits susceptibles de nombreuses applications.

Si l'on chauffe du chlorhydrate de triméthylamine jusqu'à 285 degrés environ, ce corps se détruit en donnant du chlorure de méthyle, de chlorhydrate de monométhylamine et de la triméthylamine :

$$3\,Az\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right\}HCl = 2\,Az\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{array}\right. + 2\,CH^3Cl + Az\left\{\begin{array}{l}CH^3\\H\\H\end{array}\right\}HCl$$

Vers 305 degrés, il ne reste dans le vase où se fait l'opération que du chlorhydrate de monométhylamine mélangé de chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que les produits gazeux renferment une forte proportion d'ammoniaque avec du chlorure de méthyle, le tout formé d'après la réaction suivante dans la destruction du chlorhydrate de monométhylamine lui-même :

$$Az\left\{\begin{array}{l}CH^3\\H\\H\end{array}\right\}HCl = CH^3Cl + AzH^3$$

Enfin, vers 325 degrés, toute la matière se trouve décomposée ou sublimée dans un courant gazeux énergique.

Ces réactions donnent un moyen de préparer facilement et régulièrement la monométhylamine, substance encore rare dans les laboratoires, mais sans application connue. Ce qui est plus important, elles permettent de transformer entièrement le chlorhydrate de méthylamine en ammoniaque et en chlorure de méthyle, composés susceptibles d'utilisation immédiate.

X. Le *chlorure de méthyle*, en effet, est produit actuellement en grande quantité à l'usine de MM. Tilloy, Delaune et C^ie^, et son usage tend à se généraliser dans diverses circonstances. Après avoir été dépouillé d'ammoniaque par lavage à l'eau acidulée et desséché, il est comprimé à l'aide de pompes dans des réservoirs de tôle où il se liquéfie. Il peut ainsi être expédié facilement et sans danger, la tension de sa vapeur aux températures ordinaires étant peu considérable (4.62 atmosphères à 25 degrés et 5.50 atmosphères à 30 degrés).

Antérieurement au travail de M. Vincent, le chlorure de méthyle avait été employé, et en premier lieu par MM. Monnet et Reverdin, pour obtenir des bases méthylées destinées à la fabrication des couleurs d'aniline : il se prête notamment très bien à la préparation de la diméthylaniline, de la méthyldiphénylamine, du vert et du violet de méthylaniline, du violet Hofmann, etc.

Le chlorure de méthyle peut encore servir de matière première à la préparation du chloroforme par le procédé de M. Damoiseau, c'est-à-dire en faisant passer ce composé mélangé de chlore en proportion convenable sur du noir animal convenablement chauffé.

Mais parmi les applications du chlorure de méthyle, l'une de celles que M. Vincent s'est le plus appliqué à répandre, c'est l'obtention du froid. A cet effet, l'industrie livre le chlorure de méthyle liquéfié et renfermé dans des réservoirs métalliques de petites dimensions, fermés par un robinet à vis. Lorsqu'en desserrant ce robinet on fait jaillir dans un vase ouvert une certaine quantité de chlorure de méthyle, celui-ci entre en ébullition rapide, et sa température s'abaisse bientôt à — 23 degrés. L'ébullition vive cesse alors et la température se maintient constante tant qu'il reste du liquide. On a ainsi un bain à — 23 degrés, dans lequel on peut plonger les corps qu'il s'agit de refroidir; si l'on active l'évaporation par une injection d'air sec, la température du liquide s'abaisse jusqu'à 55 degrés en quelques instants. Une pareille température permet de solidifier très-rapidement le mercure. M. Vincent a fait construire un appareil destiné à rendre plus commode cet emploi du chlorure de méthyle et désigné par lui sous le nom de *frigorifère :* au lieu de plonger directement les objets à refroidir dans le chlorure de méthyle, on les place dans un bain d'alcool refroidi lui-même par le liquide en ébullition.

On conçoit immédiatement, après ce qui précède, le principe d'un appareil continu destiné à produire le froid; il suffirait, en effet, qu'une pompe de compression fût disposée de manière à aspirer le chlorure de méthyle volatilisé, à le liquéfier et à le renvoyer liquide dans l'appareil, pour qu'une quantité limitée de ce corps pût produire du froid indéfiniment, au moins en principe.

La faible pression exercée par le chlorure de méthyle liquéfié sur les vases qui le renferment a permis à M. Vincent de faire livrer ce liquide dans les laboratoires, au moyen de récipients assez économiques. Des vases de verre munis d'un siphon métallique, tels que ceux employés pour conserver les eaux gazeuses, ont été mis en usage depuis quelque temps.

Sans insister davantage, on voit que M. Vincent a créé toute une industrie nouvelle. Sans pouvoir amoindrir le mérite montré par cet habile et ingénieux chimiste, l'avenir nous apprendra ce qu'il faut penser, au point de vue de la pratique industrielle, de la méthode de traitement des vinasses qui vient d'être instituée. Le résultat n'intéresse pas moins les savants que les fabricants.

IV

ALCALOÏDES

1. Née en France, la fabrication des alcaloïdes et de leurs dérivés a pris tout d'abord dans notre pays un développement considérable. Pratiquée en premier lieu dans le laboratoire des pharmaciens, elle n'a pas tardé à s'y trouver trop à l'étroit, et des usines importantes ont dû lui être consacrées. Toutefois, pour des raisons qu'il n'est pas inutile d'exposer, cette prospérité première n'a pu se maintenir, et, depuis longtemps déjà, trois seulement de ces fabrications ont prospéré, se sont développées et ont pu continuer l'exportation de leurs produits. Les alcaloïdes auxquels elles se rapportent sont d'importances très-inégales : je veux parler de la quinine, de la digitaline et de la strychnine. Quant à la production des alcalis de l'opium, dont la consommation va toujours en croissant, et à celle de la plupart des autres alcalis végétaux, elles ont cessé depuis longtemps d'être pratiquées dans notre pays.

Pour l'opium, les causes de cette décadence fâcheuse sont multiples. Une semblable industrie exige, en effet, des conditions nombreuses, parmi lesquelles il convient de signaler une excellente organisation, des soins méticuleux et une surveillance incessante, la moindre négligence pouvant entraîner des pertes considérables : il s'agit, en effet, de manipuler des matières organiques d'un prix fort élevé et susceptibles de s'altérer sous diverses influences. Mais ce sont là des conditions personnelles, pourrait-on dire, qui se trouvent facilement réunies. Il n'en est pas de même de deux autres exigences de cette industrie : l'approvisionnement en opium et le prix des véhicules employés dans la fabrication. Depuis longtemps le commerce de l'opium est fait surtout par l'Angleterre. Cette position acquise assurait aux fabricants anglais des avantages évidents, dont ils ont largement profité. D'autre part, les fabricants allemands, moins bien partagés à cet égard, profitaient de l'exemption d'impôt sur l'alcool, principal dissolvant employé dans la préparation des alcalis organiques. Cela suffirait pour expliquer la disparition de cette industrie dans notre pays. Il y a plus encore cependant; l'opium paye, à son entrée en France, des droits que l'on considère comme compensés par le droit de 5 pour 100 *ad valorem* sur les alcalis qui en dérivent : ces circonstances entraînent une prime qui n'est pas inférieure à 25 francs pour l'entrée en fraude de 1 kilogramme de chlorhydrate de morphine; la prime est plus forte encore lorqu'il s'agit de la morphine elle-même, de la codéine, etc.

Pour les autres alcalis végétaux moins importants, l'impôt sur l'alcool est la seule cause de la disparition de leur fabrication; l'autorisation d'employer l'alcool dénaturé ne peut, en effet, intervenir ici avec quelque efficacité, au moins dans les conditions actuelles. On doit d'autant plus le regretter qu'il serait désirable de voir les préparations de ce genre revenir au laboratoire du pharmacien, qu'elles n'auraient jamais dû quitter.

Certains indices permettent de croire que la réalisation de ce vœu est moins éloignée qu'on ne serait porté à le croire. L'emploi des hydrocarbures comme dissolvants des alcaloïdes, emploi conseillé pour la première fois par Thiboumery pour la quinine, tend à se substituer à celui de l'alcool; telle est la direction que doivent suivre ceux qui pensent que nous devons fabriquer nous-mêmes ces produits, tirés jusqu'ici à peu près exclusivement de l'étranger, M. Moreau, d'Anizy-le-Château, en exposant et surtout en fabriquant couramment de l'atropine et de la daturine, qui, sous le rapport de la pureté et de la netteté de leur cristallisation, ne laissent rien à désirer, a montré qu'il nous est possible de nous affranchir sur ce point. C'est encore ce que M. Mourut a prouvé en exposant des échantillons remarquables de bromhydrate de cicutine, sel dont il a provoqué l'emploi en thérapeutique.

II. Les fabricants français de sulfate de quinine maintiennent la bonne réputation dont jouissent leurs produits : MM. Armet de Lisle et C^ie^, Tallandier et Dubosc et C^ie^ ont exposé du très-beau sulfate de quinine.

Jusqu'ici ce sel a été le produit le plus important de tous ceux que fournit le quinquina, bien que le chlorhydrate de quinine soit aussi fort employé dans certains pays. Quant aux sels de la cinchonine, de la quinidine, de la cinchonidine, etc., ils sont peu usités, leurs propriétés thérapeutiques étant d'ailleurs généralement mal connues. Il n'en est que plus nécessaire de louer les efforts qui sont faits par l'industrie, pour fournir ces produits dans un état satisfaisant de pureté. On pourrait ajouter que c'est là ce qui semble exiger la prévoyance, en même temps que l'intérêt immédiat des fabricants. L'introduction en quantités toujours croissantes sur le marché européen des quinquinas cultivés, lesquels contiennent souvent en abondance les alcalis qui accompagnent la quinine, viendra fatalement augmenter la production de ces alcaloïdes secondaires, et leur emploi s'imposera dès lors aux médecins. Il est donc indispensable que dès maintenant ces composés soient mis entre les mains des expérimentateurs.

C'est d'ailleurs ce qui a été parfaitement compris à l'étranger, où ces questions sont suivies attentivement depuis quelques années. Une fabrique italienne, nouvellement installée, la *Fabrica lombarda di prodotti chimici* de Milan, a exposé une série véritablement remarquable et preque complète, des principes qui ont été isolés dans les divers quinquinas, et des dérivés que fournissent ces principes.

III. Nous nous bornerons à signaler, relativement aux alcaloïdes de l'opium, la belle exposition de MM. T. et H. Smith d'Édimbourg, dans laquelle on remarquait certains composés récemment isolés, tels que la *gnoscopine* et la *méconoiosine*, ainsi que celle de MM. Macfarlan et C[ie], d'Édimbourg, intéressante par une nombreuse série de dérivés des alcalis de l'opium.

La Pharmacie centrale de France a fabriqué, dans ces dernières années, des quantités de strychnine qui ne sont pas sans causer tout d'abord quelque surprise en raison du petit nombre des applications médicales de ce terrible poison. L'emploi de la strychnine se fait surtout dans l'Inde et en Amérique pour la destruction des animaux nuisibles, spécialement des rongeurs et des fauves.

IV La digitaline, dont nous dirons ici quelques mots malgré qu'elle ne doive pas être rangée parmi les alcaloïdes, figurait au palais du Champ de Mars sous deux formes différentes. L'une, exposée par M. Blacard, est la digitaline des inventeurs MM. Homolle et Quévenne; l'autre, préparée par M. Nativelle, est un produit plus nettement cristallisé, mieux défini, obtenu par une méthode due à l'exposant lui-même. Ni l'un ni l'autre des deux produits n'est cependant un principe immédiat; tous deux, d'après des expériences de M. Schimiedeberg seraient des mélanges. Il appartient donc à l'expérimentation physiologique et thérapeutique d'établir la valeur de chacun d'eux.

V. M. Gerrard, de Londres, a exposé de beaux sels de pilocarpine, alcaloïde découvert en 1875 par M. Hardy, et presque simultanément par M. Gerrard lui-même, dans le *Jaborandi*. Cet alcaloïde, remarquable parce qu'il possède, fort exaltées, les propriétés singulières de la plante qui le fournit, est encore peu étudié au point de vue chimique.

VI. Un autre alcali, tiré de l'ipécacuana, l'émétine, préparée récemment pour la première fois à l'état de pureté par MM. J. Lefort et F. Wurtz, figurait dans la vitrine de MM. Dorvault et C[ie].

VII. Dans l'exposition des colonies françaises, MM. Hardy et Gallois ont montré deux alcaloïdes isolés par eux dans deux poisons sagittaires des nègres de la côte d'Afrique : le premier est cristallin et a reçu le nom d'*érythrophléine;* il est fourni par l'écorce de mancône (*Erythrophlæum Guineense*); le second, la *strophantine*, est le principe actif de l'*inée* ou *onaye*, poison usité chez les Pahouins et fourni par les semences du *Strophantus hispidus* Ces deux alcaloïdes sont des poisons du cœur.

E. JUNGFLEISCH.

SYNTHÈSE DE L'URÉE PAR LA COMBINAISON DE LA BENZINE

DE L'AMMONIAQUE ET DE L'AIR, SOUS L'ACTION DU PLATINE ÉCHAUFFÉ

Par M. E.-F. HERROUN,

Élève de DANIELL, au King's Collége, Londres (1).

On a fait des expériences avec un fil de platine, chauffé au rouge clair; ce fil ayant été introduit dans un flacon contenant une petite quantité de solution de benzine et d'ammoniaque, on a vu au bout de peu de temps la paroi intérieure se revêtir d'un dépôt blanc.

Cependant, la quantité de substance produite par ce procédé est bien faible pour se prêter à une analyse; on a eu recours à la modification suivante :

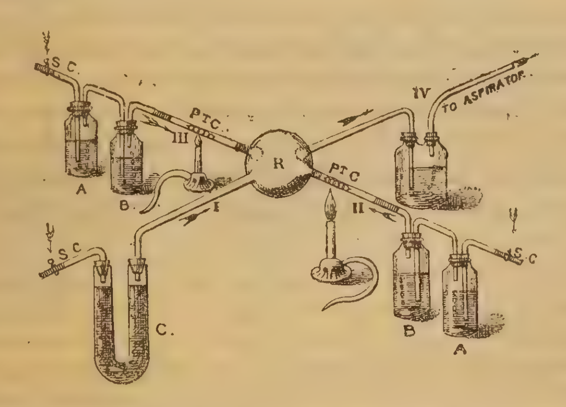
Un instrument aspirait l'air dans des flacons laveurs contenant (1) de l'ammoniaque et (2) de la benzine; les tubes de verre employés envoyaient l'air immergent au-dessous de la surface du liquide dans les deux flacons, puis à travers un tube renfermant une

(1) *Journal de la Société chimique*, octobre 1881, Londres.

hélice en fil de platine, chauffée au rouge sombre par un brûleur Bunsen, et enfin à travers l'eau, contenue dans des bulbes de potasse et destinée à absorber les produits de l'action.

L'expérience terminée, on a analysé l'eau; celle-ci contenait du carbonate, de l'azotite et de l'azotate d'ammonium; dans le tube où était le platine, on a recueilli un corps solide cristallin, se déposant non loin du fil chauffé. Ce corps a subi une analyse qualitative; c'était, paraît-il, un cyanate d'ammonium; il donnait les réactions suivantes : Traité par l'acide sulfurique dilué ou l'acide chlorhydrique, il dégageait de l'acide cyanique, reconnaissable à son odeur; sa solution donnait avec le nitrate d'argent un précipité blanc, soluble dans l'acide azotique hydraté et convertible par l'acide chlorhydrique en chlorure d'argent, avec dégagement d'acide cyanique. On portait sa solution aqueuse à ébullition, puis à évaporation assez longue; elle donnait avec l'acide azotique concentré un précipité cristallin, soluble dans une solution de potasse, et portée à ébullition avec cette dernière, elle dégageait de l'ammoniaque, trahissait son changement en urée.

J'ai voulu obtenir la plus grande quantité possible de ce corps. A cet effet, j'ai adopté la forme d'appareil figurée ici; on emploie deux tubes contenant du platine chauffé; le produit formé est recueilli en une bulbe.



L'air pénètre dans le ballon récepteur R par les tubes II et III, imprégnés de vapeurs d'ammoniaque et de benzine qui proviennent des flacons AA et BB, contenant respectivement de fortes solutions d'ammoniaque et de benzine; l'introduction de l'air est réglée par les vis SC SC. Avant de laisser entrer l'air dans R, l'air, les vapeurs de benzine et d'ammoniaque passent sur les fils de platine PtC PtC, chauffés par les brûleurs Bunsen.

Le tube I fournit de l'air, séché en traversant le tube C qui contient du chlorure de calcium séché. L'air sec enlève l'excès d'ammoniaque et une très-grande partie du carbonate d'ammoniaque et de l'eau.

Lorsqu'on emploie cette forme d'appareil, le cyanate d'ammonium d'abord produit est lentièrement converti en urée. Le produit maximum est obtenu, quand on fait passer un ent courant d'air à travers l'ammoniaque et la benzine; en effet, si beaucoup d'air entre en jeu, la benzine paraît se transformer complètement en eau et en acide carbonique.

L'urée obtenue de la sorte a été reconnue impure; elle était mêlée avec du carbonate et du sulfate d'ammonium (provenant de bisulfure de carbone dans la benzine), et avec une matière organique de nature en apparence résineuse; la présence de cette dernière empêchait, fait curieux, la précipitation de l'urée par l'acide oxalique. Cette matière est soluble dans l'éther. Pour purifier l'urée, on faisait évaporer à sec la solution recueillie dans la bulbe, on retirait le résidu avec de l'alcool pur, on le filtrait, faisait évaporer jusqu'à réduction et l'urée était précipitée par excès d'éther. On a reconnu nécessaire de répéter le procédé, ou de provoquer de nouveau la cristallisation dans l'alcool, afin d'avoir l'urée suffisamment pure pour une analyse organique. En accomplissant l'analyse de la substance, on a déterminé le carbone et l'hydrogène selon le moyen usuel, par combustion avec l'oxyde de cuivre.

L'azote a été déterminé par son changement en ammoniaque; pour cela, on l'a chauffé avec de la chaux-sodée; de l'acide chlorhydrique a absorbé l'ammoniaque; il y a eu précipité par excès de chlorure de platine, et le précipité a été lavé, séché, mis en combustion et pesé en tant que platine métallique.

Le tableau suivant présente les résultats des déterminations du carbone et de l'hydrogène :

	QUANTITÉ DE LA SUBSTANCE PRISE	POIDS DE CO^2 TROUVÉ	POURCENTAGE DE CARBONE	POIDS DE H^2O TROUVÉ	POURCENTAGE D'HYDROGÈNE
1...	0gr.1746	0gr.133	20.73	0gr.109	6.93
2...	0gr.185	0gr.142	20.9	0gr.115	6.86
3...	0gr.292	0gr.2155	20.14	0gr.18	6.84

La détermination 3 a été obtenue sur un échantillon d'urée tout à fait blanche; les deux déterminations 1 et 2 ont été obtenues sur des échantillons colorés jaune par l'impureté résineuse mentionnée plus haut. Comme l'urée contient moins de carbone que presque tous les corps organiques ordinaires, la présence d'une petite quantité de matière organique étrangère expliquerait les pourcentages élevés des deux premières déterminations.

Le tableau suivant présente les chiffres relatifs à l'azote :

Poids de la substance prise.	Poids de platine obtenu.	Pourcentage correspondant d'azote.
0gr.1568	0.514	46.5
0gr.298	0.976	46.51
0gr.192	0.630	46.6
0gr.171	0.564	46.83
0gr.203	0.6645	46.48

Les nombres suivants offrent la moyenne de tous les résultats :

	Moyenne. Trouvé.		Moyenne. Calculé.	
Carbone..............	20.88	pour 100.	20.00	pour 100.
Hydrogène...........	6.87	—	6.66	—
Azote................	46.584	—	46.66	—
Oxygène.............	25.660	—	26.66	—
Total......	100.00	—	99.98	—

La substance produite répond à toutes les propriétés de l'urée :

1° Mise en ébullition avec de la potasse, elle donne de l'ammoniaque;

2° Traitée par l'acide azotique, il se sépare des cristaux de nitrate d'urée;

3° L'acide oxalique produit des cristaux d'oxalate d'urée, une fois l'impureté résineuse éliminée par le lavage à l'éther. Ce fait, rapproché des déterminations fournies ci-dessus, ne laisse aucun doute sur l'identité de la substance. Les chiffres obtenus à l'analyse de l'échantillon absolument incolore ont donné la composition tant pour cent suivante :

	Trouvé.	Exigé.
Carbone..............	20.14	20.00
Hydrogène...........	6.84	6.66
Azote................	46.60	46.66
Oxygène.............	26.42	26.66

Ce qui semblait probable, c'est que d'autres corps en dehors du fil de platine échauffé

pouvaient fournir de plus grandes quantités de la substance; on a donc essayé les expériences suivantes :

De l'éponge de platine chauffée et de l'amiante platinisée ont été substitués au fil de platine, mais ils ont paru produire une trop forte oxydation; il se formait plus de carbonate d'ammonium et moins d'urée qu'avec le fil de platine.

Du charbon de bois platinisé a donné de petites quantités d'urée, mais l'action est lente et demande une haute température; cela tient probablement à l'action réductrice du charbon.

On a aussi employé dans quelques expériences du gaz oléfiant à la place de benzine, mais on a obtenu beaucoup de carbonate d'ammonium et non point d'urée.

On a entrepris de remplacer la benzine par l'acétylène, en raison de l'analogie de ces deux substances; alors, il s'est produit une quantité considérable d'urée; l'acétylène se comportait tout à fait à la façon de la vapeur de benzine.

On poursuit en ce moment les expériences relatives à ce dernier mode de production d'urée.

PRÉPARATION DE LA QUININE EN ITALIE ET EN ALLEMAGNE (1)

M. Crain, de Milan, a publié un Mémoire intéressant sur la fabrication du sulfate de quinine en Italie, avec détails relatifs à la culture de l'arbre de quinquina aux États-Unis. L'industrie des sels de quinine occupe en Italie une place importante. Elle a pris essor à Milan et à Genève à partir de 1870. On consomme, par année, en Italie, 22,500 livres de ce produit; une moitié se fabrique à Milan, 6,750 livres à Genève, et le reste est importé d'Allemagne. 45,000 livres de quinine et de sels de quinine sont produites en Italie. La fabrication dans le monde est évaluée au chiffre de 230,000 à 260,000 livres par année et se répartit de la manière suivante : Allemagne, 56,250 livres; Italie, 45,000 livres; France, 40,000 livres; Angleterre, 27,000 livres; Amérique, 63,000 livres; Inde, 12,250 livres.

Les deux fabriques d'Italie fournissent 45,000 livres de sulfate de quinine, c'est-à-dire 40,500 livres pour Milan et 4,500 livres pour Genève.

La première emploie quarante-cinq ouvriers; la seconde, quinze.

La fabrique de Milan fait de grandes expéditions pour tous pays, livre des fournitures considérables à la Russie, à la France et à l'Autriche.

A cette source, l'Angleterre puise son contingent pour les deux tiers, et la Hollande pour la moitié.

On fera des efforts en vue d'acclimater le quinquina en Italie, en vue d'accroître la livraison et de diminuer le prix de ce produit. Sa culture, prospérant en Italie et au Ceylan, donne à espérer que cet arbre est susceptible de croître partout où le sol est sec, les pluies abondantes et le climat tempéré. Bien des contrées des États-Unis remplissent ces conditions, et notamment où ce produit est nécessaire.

La culture du quinquina en Amérique ferait baisser le prix de ce médicament indispensable et ouvrirait un nouveau débouché au travail et au capital.

Sous ce rapport, quelques faits signalés par M. E. Van Eetvelde, consul général de Belgique dans l'Inde, sont instructifs. Les meilleures espèces de quinquina, dit-il, se sont fort bien acclimatées dans l'Inde anglaise. Le gouvernement y cultive principalement le *Cinchona succirubra*, qui contient une grande quantité d'alcaloïdes fébrifuges, et le *Cinchona calisaya*, qui se prête mieux à la préparation de la quinine. La culture de la première espèce a été couronnée de succès. On n'a pas encore de résultats certains en ce qui concerne le *Cinchona calisaya*; le gouvernement du Bengale est en voie d'étudier les plantations de Java, où cette espèce a entièrement prospéré.

---

(1) *Journal de science appliquée*, 1er juin 1881.

Les plantations de quinquina se trouvent dans deux régions distinctes de l'Inde : au nord des collines Neilgherry, dans la présidence de Madras, et sur les pentes de l'Himalaya. Ces plantations officielles sont encore les plus importantes; elles couvrent 1,300 acres de terrain sur les collines Neilgherry et près de 3,000 acres à Sikkim.

On compte plusieurs plantations d'ordre privé et de date récente; elles donnent une écorce assez recherchée. L'écorce rouge (*Cinchona succirubra*) possède plusieurs alcaloïdes fébrifuges, mais peu de quinine. Il était important de déterminer la valeur thérapeutique des alcaloïdes et les procédés les moins coûteux d'extraction, à l'effet de fournir un bon fébrifuge à un prix modéré.

La Commission médicale recommandait l'extraction de la cinchonine, de la cinchonidine et de la quinine par des moyens simples, et le gouvernement débite en ce moment un mélange de ces trois alcaloïdes sous le nom de *Cinchona fébrifuge* (1).

Comme le prix ne dépasse pas 2 shillings 7 pence par once, ce fébrifuge est employé dans presque tous les hôpitaux de l'Inde, et le débit en est considérable parmi le public. Le chirurgien en chef de la province nord-est rapporte que les médecins sont unanimes à déclarer que le *Cinchona fébrifuge* est un médicament d'efficacité reconnue dans le traitement des fièvres ordinaires intermittentes et que c'est un excellent prophylactique pour les gens qui habitent ou voyagent dans les pays marécageux. Nombre de médecins cependant sont d'avis qu'il ne vaut pas la quinine comme agent thérapeutique; son effet serait plus lent et il serait, pour ainsi dire, impuissant à guérir les cas difficiles de fièvre intermittente. Après tout, c'est un remède très-appréciable, si l'on en juge par son emploi qui se répand dans les hôpitaux de l'Inde.

Voici des chiffres marquants : de 1874 à 1875, 48 livres ont été consommées; de 1875 à 1876, 1,940 livres; de 1876 à 1877, 3,750 livres; de 1877 à 1878, 5,162 livres; de 1878 à 1879, 7,007. Les hôpitaux prirent plus de 5,500 livres de 1878 à 1879.

Comme l'usage de la quinine diminuait en même temps à peu près dans la même proportion, on voit, en raison du prix que coûte ce dernier produit, que le gouvernemen épargnait environ 25,000 livres sterling.

Actuellement, le chimiste officiel de l'Inde cherche à fabriquer un meilleur fébrifuge en mélangeant trois sulfates, savoir : de cinchonine, de cinchonidine et de quinine; il coûterait un peu plus cher.

Au point de vue financier, les plantations de Sikkim donnaient, l'an dernier, un bénéfice net d'environ 4,000 livres sterling, bien qu'elles ne fussent pas en plein développement, ou 4 1/2 pour 100 sur la somme placée.

D'après un rapport officiel récemment publié, il y a dans l'empire d'Allemagne cinq centres pour la préparation de la quinine : Prusse, Wurtemberg, Baden, Brunswick et Hesse.

Les plus importantes fabriques allemandes sont celles de Zimmer, à Francfort-sur-le Mein; de Bœhringen, à Mannheim, et de Gobst, à Stuttgardt.

La fabrique Zimmer a été fondée par le docteur Conrad Zimmer en l'an 1837; elle acquit en peu de temps une renommée considérable. Aujourd'hui, c'est une manufacture tout-à-fait complète et étendue; elle consomme par jour environ 40 ballots d'écorce de quinine et produit près de 50 kilogrammes de quinine.

En fait de quinine non blanchie, dite quinine d'hôpital, composée de divers alcaloïdes elle n'en produit que fort peu; quant au sulfate de cinchonidine, elle en fabrique d'énormes quantités, spécialement pour l'exportation aux États-Unis.

L'efficacité de ce médicament ressemble, dit-on, à celle de la quinine, et son prix n'est que le tiers ou le quart de celui du sulfate de quinine.

Parmi les nombreux autres sels et préparations de quinine fabriqués en Allemagne, les préparations de quinines amorphes doivent surtout être mentionnées, particulièrement le muriate. Ces préparations, étant parfaitement solubles, sont beaucoup employées pour

(1) Voir dans le dernier numéro d'octobre, p. 979, un article sur ce sujet.

injections dans le cas de fièvres causées par des blessures; aussi offrent-elles une certaine importance pour les hôpitaux militaires.

Les fabricants d'Allemagne tirent leur écorce de quinquina surtout de Londres et de Paris, marchés principaux pour cette matière première. L'écorce est également apportée, dans une bonne proportion, de Java à Amsterdam par le gouvernement hollandais; et, dans les dernières années, Brême a vu quelques importations.

La fabrique Zimmer, à Francfort, a acheté, il y a deux ou trois ans, des terrains considérables à Java; elle emploie aujourd'hui environ deux cents naturels au nettoyage du sol et à la plantation du quinquina.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 26 septembre. — M. E. Cosson fait hommage de la première partie d'un ouvrage dont il vient de commencer la publication, sous le titre : *Compendium floræ atlanticæ*, ou flore des États barbaresques, Algérie, Tunisie et Maroc.

Un souvenir au sujet de cette publication annoncée.

Dans notre ancienne *Revue scientifique*, on peut lire, dans les numéros d'octobre et novembre 1840, un commencement de publication de flore de Barbarie, qu'un jeune botaniste, M. Boivin, avait commencé à imprimer dans notre journal. Malheureusement, la mort l'a surpris. Tout son travail était prêt et on ne sait ce qu'il est devenu.

— Recherches sur le gymnote, faites dans le Vénézuela par feu le docteur Sachs. Note de M. du Bois-Reymond. — « J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie, en mon nom et en celui de mon collaborateur, le professeur Fritsch, l'un de mes assistants, d'un volume de recherches sur le gymnote électrique. Ce volume a son histoire, et même, en quelque sorte, tragique.

Frappé par le fait que, depuis les célèbres expériences de Humboldt et de Bonpland, du mois de mars 1800, aucun physiologiste n'avait expérimenté sur le gymnote dans les contrées habitées par ce poisson, je conçus, il y a cinq ans, le projet d'une expédition à cet effet dans le Vénézuéla. L'Académie des sciences de Berlin voulut bien s'intéresser à ce projet, qui fut mis à exécution aux frais de la fondation Humboldt.

L'un de mes élèves, le docteur Charles Sachs, également versé dans l'histologie et dans la physiologie expérimentale, se chargea d'aller étudier sur les lieux le gymnote, dans les eaux marécageuses des Llanos de Calabozo. Il trouva les caños, les lagunes, aux environs de cette ville, fourmillant de gymnotes comme du temps de Humboldt. Muni des appareils créés en Allemagne pour l'étude des phénomènes électrophysiologiques, il établit à Calabozo un véritable laboratoire, dans lequel, pendant le *verano*, c'est-à-dire l'hiver astronomique de 1876 à 1877, il soumit tour à tour à l'expérimentation la plus savante et à l'examen microscopique le plus minutieux les organes du plus redoutable parmi les poissons électriques.

De retour à Berlin, en juillet 1877, le docteur Sachs, devenu l'un de mes assistants dans le nouveau laboratoire de physiologie de cette ville, au lieu de rédiger aussitôt les résultats de ses recherches, s'occupa d'abord de la composition d'un livre qui, sous le titre de *Llanos*, contient la description de son voyage et une foule d'observations très-curieuses sur toute sorte d'objets. Il allait mettre la main à l'œuvre pour donner au monde savant un ouvrage classique sur le gymnote, quand il nous fut enlevé, à l'âge de vingt-cinq ans à peine, par une catastrophe subite. Le 18 août 1878, il périt d'une manière affreuse, en tombant dans une crevasse du glacier du Cevedale, dans les Alpes du Tyrol.

Je restai héritier des journaux d'observation, des dessins et des notes rapportés par ce jeune savant. Ce n'est qu'une année plus tard que j'ai pu commencer à m'en occuper d'une manière suivie. Le volume que j'ose mettre aujourd'hui sous les yeux de l'Académie

contient les résultats de mon travail. Il me serait difficile d'en donner ici un résumé, même très-incomplet. Destiné, à l'origine, à n'être qu'un exposé pur et simple des observations du docteur Sachs, cet ouvrage est devenu peu à peu, entre mes mains, une monographie du gymnote électrique.

Pour l'anatomie et l'histologie, j'ai été secondé dans mon entreprise par le secours que M. Fritsch a bien voulu me prêter. Les travaux du docteur Sachs, détaillés dans le corps du volume, ont déjà beaucoup élucidé les questions, aussi importantes qu'obscures, qui restaient à résoudre ici après les recherches de Max Schultze et de M. Pacini; et je dirai en passant qu'en général le docteur Sachs a donné raison à M. Pacini. Mais, à l'aide des exemplaires supérieurement conservés du gymnote rapportés en grand nombre par le docteur Sachs, et de ses préparations, M. Fritsch a pu encore aller fort au delà de ce que les Notes du docteur Sachs contenaient de nouveau. On trouvera dans deux appendices, munis de cinq planches, à la fin du volume, une anatomie détaillée du cerveau et de la moelle épinière du gymnote, de laquelle émanent les nerfs électriques, ainsi que des recherches très-approfondies sur l'organe électrique lui-même. Conformément à la belle découverte faite par M. Babuchin, de Moscou, sur la torpille et les raies, M. Fritsch a réussi à établir d'une manière presque certaine le développement des organes électriques du gymnote comme résultant de la métamorphose de muscles striés. »

— Résultats obtenus dans le traitement des vignes phylloxérées, par l'emploi du sulfure de carbone et du sulfocarbonate de potassium. Lettre de M. Henneguy, délégué de l'Académie à M. le Secrétaire perpétuel.

Toutes ces communications se ressemblant, nous croyons inutile d'en dire plus long que le titre.

— Observations relatives aux accidents survenus dans les vignes traitées en 1881 par le sulfure de carbone. Note de M. J. Pastre. — « Les nombreux accidents qui ont été signalés cette année ont été occasionnés, dans la plupart des cas, par l'excès d'humidité du sol. Le sulfure de carbone, injecté dans l'eau ou dans de véritables tubes dont l'argile compacte et humide formait les parois, a dû nécessairement, ou rester à l'état liquide, ou s'évaporer dans un espace trop restreint. Dans les deux cas, dans le premier surtout, il a dû détruire les racines, grosses ou petites, qui se sont trouvées à sa portée.

Il existe d'autres causes qui, dans une certaine mesure, peuvent produire les mêmes effets, par exemple un abaissement anormal de température ou un sol trop compact; mais ce sont là des exceptions locales et heureusement peu nombreuses. Le véritable danger, d'autant plus grave qu'il n'était généralement pas connu, provient de l'humidité excessive du sol. C'est à cette cause que nous devons les nombreux désastres qui ont découragé les timides et effrayé même ceux dont la conviction profonde paraissait inébranlable.

..... Les observations faites sur mon vignoble, pendant les traitements de 1879, 1880, 1881, sans être absolument concluantes, me permettent d'espérer que nos efforts ne seront pas stériles.

Voici les enseignements que fournit l'auteur à la suite de ses observations :

1° Traiter seulement les vignes dont l'état phylloxérique n'est pas trop grave.

2° Traiter pendant l'hiver et avec une température normale, c'est-à-dire suspendre le traitement lorsque le thermomètre est trop bas).

3° Ne traiter que des terres bien ressuyées.

4° Multiplier les trous et diminuer les doses, surtout lorsque la vigne est plantée dans une terre compacte et que l'invasion phylloxérique est ancienne.

5° Donner de fortes fumures et ajouter aux fumiers de ferme des sels de potasse (proscrire rigoureusement les tourteaux).

6° Surveiller l'état phylloxérique; si, après la première ou la deuxième année, tous les insectes ont disparu, suspendre le traitement; s'il en reste encore un petit nombre, injec-

ter le sulfure de carbone à dose très-réduite, afin de ne pas compromettre la vigueur des racines ou des radicelles qui se reconstituent. »

— M. H. Dubern adresse une réclamation de priorité au sujet du procédé employé par MM. de la Tour du Breuil, pour le traitement du minerai de soufre par le chlorure de calcium.

— Sur les formes trilinéaires. Notes de M. Le Paige.

— Comparaison photométrique des sources lumineuses de teintes différentes. Note de M. A. Crova, présentée par M. A Cornu.

— Études sur l'action chimique de la lumière. Note de M. G. Lemoine. Mémoire très-intéressant et que l'auteur poursuit. — Ce Mémoire ne peut s'analyser, étant plein de faits qu'il faut publier *in extenso*.

— Recherches sur la tropine. Note de M. Ladenburg. L'auteur publie quelques nouveaux résultats intéressants, mais incomplets, il le dit lui-même, mais pressé de prendre date, afin de pouvoir continuer son travail à son aise et pour prévenir des compétitions d'autres auteurs travaillant sur le même sujet.

— Sur un uréomètre. Note de M. de Thierry, présentée par M. Wurtz. — Beaucoup de belles promesses, mais rien de plus au compte-rendu.

Séance du 3 octobre. — M. Dumas communique à l'Académie la décision adoptée à l'unanimité par le Congrès des électriciens sur les propositions qui lui ont été présentées par sa première section.

« On sait que l'Association britannique pour l'avancement des sciences a nommé, il y a quelques années, une Commission chargée d'étudier cette question et de fixer les étalons de mesure pour les phénomènes électriques. Cette Commission s'est arrêtée au choix d'un système d'unités basé sur la détermination des forces physiques en unités absolues rapportées au système métrique. Les unités fondamentales sont le centimètre, la masse du gramme et la seconde de temps moyen, et le système ainsi constitué est désigné par le symbole C. G. S. Pour les mesures pratiques, il a paru nécessaire de choisir des unités qui ne donnent pas des nombres trop grands ou trop petits pour les quantités dont on fait usage habituellement, et utile de désigner ces unités par des noms spéciaux qui rendent le langage plus facile. A l'exemple de ce qui avait été fait déjà dans les réunions de l'Association britannique, le Congrès a décidé que les cinq unités les plus importantes : courant, force électromotrice, résistance, capacité électrique et quantité d'électricité, seraient désignées par les mots *ampère*, *volt*, *ohm*, *farad* et *coulomb*.

L'unité la plus importante au point de vue pratique, et dont toutes les autres peuvent se déduire facilement par des expériences simples, est celle de la résistance. En Allemagne, on adopte généralement comme étalon l'unité dite *de Siemens*, définie, comme l'avait autrefois proposé Pouillet, par la résistance d'une colonne de mercure de 1^{mmq} de section et de 1 mètre de longueur. Cette résistance équivaut environ aux $^{95}/_{100}$ de l'ohm, qui a été adopté par l'Association britannique.

Dans la discussion qui a eu lieu sur ce point, on a admis sans conteste que l'étalon de résistance doit être représenté par une colonne de mercure, les métaux solides pouvant présenter dans leurs propriétés électriques des variations qui dépendent du temps et des opérations mécaniques ou physiques auxquelles ils ont été soumis, variations qui ne sont pas encore suffisamment connues. Une colonne de mercure, au contraire, aura toujours, à la même température, une résistance définie. D'autre part, il a paru très-important que l'unité de résistance fût établie sur une base purement scientifique et rapportée aux unités absolues.

Après une discussion approfondie, le Congrès a décidé de conserver la définition de l'Association britannique et d'employer le mercure comme étalon; mais il a jugé qu'il était nécessaire de faire de nouvelles recherches pour déterminer la longueur de la colonne de mercure à zéro, qui devra être acceptée dans la pratique comme représentant avec une approximation suffisante la résistance d'un ohm.

Ces travaux ne peuvent être accomplis que par une Commission internationale de savants. Le Congrès a prié M. le Ministre des Postes et des Télégraphes de prendre des mesures pour que cette Commission soit convoquée dans le plus bref délai. Le résultat en est impatiemment attendu par la science et l'industrie.

Les résolutions adoptées par le Congrès sont les suivantes :

1° On adoptera pour les mesures électriques les unités fondamentales : centimètre, masse du gramme, seconde, et ce système est désigné, pour abréger, par les lettres C. G. S.

2° Les unités pratiques l'*ohm* et le *volt*, conserveront leurs définitions actuelles : l'ohm est une résistance égale à 10^9 unités absolues (C. G. S.); le volt est une force électromotrice égale à 10^8 unités absolues (C. G. S.).

3° L'unité pratique de résistance (*ohm*) sera représentée par une colonne de mercure de 1^{mmq} de section à la température de 0° centigrades. Une Commission internationale sera chargée de déterminer, par de nouvelles expériences, pour la pratique, la longueur de la colonne de mercure de 1^{mmq} de section à la température de 0° centigrade, qui représentera la valeur de l'ohm.

4° On appelle *ampère* le courant produit par la force électromotrice d'un volt dans un circuit dont la résistance est d'un ohm.

5° On appelle *coulomb* la quantité d'électricité définie par la condition que, dans le courant d'un ampère, la section du conducteur soit traversée par un coulomb par seconde.

6° On appelle *farad* la capacité définie par la condition qu'un coulomb dans un condensateur dont la capacité est d'un farad établisse entre les armatures une différence de potentiel d'un volt. »

M. Dumas appelle l'attention de l'Académie sur les résultats remarquables d'une opération exécutée au Palais de l'Industrie par M. C.-W. Siemens, dans la section de l'exposition de la Grande-Bretagne.

Il s'agit de la fusion de quelques kilogrammes d'acier, obtenue par le courant électrique, dans un creuset de magnésie. La fusion, opérée en quatorze minutes, n'a exigé pour la mise en mouvement de la machine électrodynamique qu'une dépense de charbon inférieure à celle qu'eût exigée la fusion directe dans un fourneau ordinaire.

M. Dumas met sous les yeux de l'Académie le lingot d'acier obtenu.

— Sur les déplacements séculaires des plans des orbites de trois planètes; par M. F. Tisserand.

— Expériences publiques sur la vaccination du charbon symptomatique, faites à Chaumont (Haute-Marne), le 26 septembre 1881. *Compte-rendu* de M. H. Bouley.

« Avant de donner les résultats de ces expériences de Chaumont, je demande la permission de rappeler, en quelques mots, en quoi consiste la découverte médicale que je viens de signaler.

Depuis Chabert, le deuxième directeur de l'École d'Alfort, on confondait sous le nom de *charbon* deux maladies qui avaient entre elles d'assez grands caractères de similitudes extérieures, mais entre lesquelles existait cette différence fondamentale, que, tandis que l'une, la fièvre charbonneuse, était inoculable par le sang, l'autre, celle à laquelle Chabert a donné le nom de *charbon symptomatique*, ne l'était pas. Est-ce que cette différence de caractère n'impliquait pas, entre ces deux maladies, une différence de nature? Trois jeunes expérimentateurs, MM. Arloing et Cornevin, professeurs à l'École vétérinaire de Lyon, et M. Thomas, vétérinaire à Dammartin, tous trois élèves de M. Chauveau, se sont associés pour étudier cette question, et sont arrivés, par leurs recherches, à en donner une solution complète. Le charbon symptomatique est une maladie d'une autre nature que la fièvre charbonneuse. Comme celle-ci, il dépend d'un microbe, mais d'une autre espèce que la bactéridie.

Tandis que le microbe du charbon bactéridien introduit dans le sang donne lieu, par sa pullulation rapide, à une fièvre charbonneuse mortelle à bref délai, le microbe du charbon symptomatique ne détermine, dans les mêmes conditions, qu'une fièvre très-

modérée, très-éphémère, mais qui, tout éphémère qu'elle soit, se caractérise cependant par un effet durable : l'immunité dont se trouvent investis les animaux sur lesquels l'injection intraveineuse de ce microbe a été pratiquée. C'est sur la notion de ce fait, acquise expérimentalement en suivant la méthode instituée par M. Chauveau pour faire l'épreuve des virus sur les organismes, que se trouve basé le nouveau mode de vaccination découvert par MM. Arloing, Cornevin et Thomas. Il diffère de la méthode de vaccination inventée par M. Pasteur, en ce que, au lieu de se servir d'un virus atténué artificiellement dans les conditions de milieux où on l'a mis avant de l'inoculer, on emploie le virus naturel dans toute son énergie, en ayant le soin de l'introduire directement dans le milieu sanguin, où l'expérience a appris qu'il devait rencontrer sûrement de telles conditions d'atténuation qu'il s'y transformerait en vaccin.

La grande méthode de l'atténuation des virus et de leur vaccinification trouve ici son application, mais par un procédé tout autre. C'est le milieu intérieur de l'organisme, le sang, qui est le liquide de culture où l'atténuation du virus s'effectue, sans doute parce que le microbe qui le constitue est anaérobie.

C'est là, comme on le voit, une véritable découverte expérimentale, sur laquelle est basée la méthode de vaccination préconisée par les expérimentateurs de l'École de Lyon.

Voici maintenant le procédé opératoire suivi pour pratiquer cette vaccination. Il ne s'agit plus, comme dans l'inoculation *bactéridienne*, d'une simple piqûre de peau qui rend l'opération très-facile et très-pratique. L'inoculation *bactérienne* exige une véritable opération de laboratoire, où des précautions minutieuses doivent être observées pour éviter l'insertion du virus dans le tissu cellulaire, milieu si favorable à la germination du microbe, qu'une tumeur charbonneuse presque infailliblement mortelle s'ensuit nécessairement. C'est sur la jugulaire que l'injection est pratiquée. La peau incisée, la veine est dépouillée par une dissection attentive de sa tunique celluleuse; puis, avec la canule aiguisée de la seringue Pravaz, bien nettoyée à sa surface, et dans laquelle on a aspiré, au préalable, le liquide que contenait cette canule, en soulevant le piston de la seringue, on traverse d'outre en outre les parois de la veine. Cela fait, on abaisse le piston et, une fois le liquide injecté, on a soin de relever le piston de la seringue, afin d'aspirer du sang de la veine et d'opérer ainsi le lavage intérieur de la canule. Grâce à ces précautions bien observées, les expérimentateurs lyonnais ont pu pratiquer la vaccination intraveineuse du charbon symptomatique sur trois cents animaux, avec le plus grand succès. Aucun accident n'est venu compliquer l'opération, dont les suites sur tous ont été des plus simples.

La double découverte faite de la nature du charbon symptomatique et de l'efficacité de la vaccination par le procédé d'injection entraveineuse vient de recevoir une consécration publique, qui ne peut plus laisser aucun doute sur sa réalité.

Je demande à l'Académie de vouloir bien renvoyer à la Commission du prix Bréant la Note où je tracerai la relation que je viens de lui donner des expériences si intéressantes qui ont été faites à Chaumont, le 26 septembre dernier, par MM. Arloing, Cornevin et Thomas.

M. le Président déclare que les expériences dont il s'agit seront signalées à la Commission du legs Bréant.

— Sur une application nouvelle de l'équation de Lamé. Note de M. H. Gildén.

— MM. de la Tour du Breuil, en réponse à la réclamation de priorité présentée dans une séance précédente par M. Dubern, au sujet d'un procédé d'extraction du soufre, adressent à l'Académie la copie du brevet pris le 29 septembre 1874 par M. Dubern, et la copie du brevet pris par eux le 2 juillet 1881.

De la comparaison de ces deux brevets, il résulte, selon MM. de la Tour du Breuil, que les deux procédés reposent sur deux principes essentiellement différents.

— M. Pr. de Pietra Santa, à l'occasion de la note publiée par M. du Bois-Reymond, concernant les recherches sur le gymnote faites dans le Venezuela par M. le docteur Sachs, rappelle à l'Académie la communication qui lui a été faite, au mois de juillet 1858, par

Jobert de Lamballe, et les conclusions formulées dans une brochure publiée au mois de septembre de la même année, sous le titre : *Études sur les appareils électriques des poissons électriques.*

Cette brochure de notre regretté confrère est accompagnée de onze planches, dessinées d'après nature, et montrant, chez le gymnote, le mode de terminaison des nerfs, les rapports des grands et des petits appareils, la disposition des aponévroses d'enveloppe à l'égard de ces mêmes appareils, celle des muscles qui semblent jouer un rôle dans les commotions électriques, sous l'influence de la volonté, etc. Enfin, le Malaptérure électrique a été également l'objet de dissections intéressantes conduisant à des conclusions nouvelles.

— Observations de la comète *d* 1881 (Encke), et *e*, 1881 (Barnard), faites à l'Observatoire de Paris par G. Bigourdan.

— Application de la radiophonie à la télégraphie téléradiophone électrique multiple-inverse. Note de M. E. Mercadier.

— Sur un nouveau pointeur électro-magnétique destiné aux recherches expérimentales. Note de M. G. Noel.

— Sur les piles secondaires. Note de M. J. Rousse, présentée par M. Th. du Moncel.

— Sur un œuf d'autruche ancien, par M. Balland.

— Sur le lévulose. Note de MM. Jungfleisch et Lefranc. — I. Le lévulose a été distingué depuis longtemps des autres matières sucrées sous le nom de *sucre incristallisable.* Il tire une importance particulière de sa présence dans une foule de produits végétaux et surtout du rôle qu'il joue dans la constitution du sucre de canne, lequel n'est autre chose, d'après M. Dubrunfaut, qu'une combinaison en proportions égales de glucose et de lévulose. Quoiqu'elle ait été l'objet de travaux remarquables, cette substance n'a pu encore être isolée dans un état de pureté satisfaisant; les propriétés physiques qui lui sont attribuées ont été observées sur du lévulose fort impur, ou même, plus souvent, déduites des différences constatées entre les propriétés du glucose et celles du mélange de glucose et de lévulose, appelé *sucre interverti*. M. Dubrunfaut a, il est vrai, indiqué une méthode élégante pour séparer les deux composants du sucre interverti ; mais le lévulose obtenu n'a jamais présenté les caractères d'un principe défini, et le nom de *sucre incristallisable* a toujours pu lui être appliqué. Nous nous proposons ici de faire connaître le lévulose cristallisé, ses modes de production et quelques-unes de ses propriétés.

II. *Lévulose d'inuline.* — L'inuline produit par saccharification complète un seul sucre, le lévulose ; elle constitue ainsi une matière première avantageuse pour la préparation de celui-ci. C'est elle qui nous a conduits aux premiers résultats intéressants.

La saccharification de l'inuline a été réalisée d'abord par une méthode dans laquelle on ne fait intervenir aucun réactif qu'il soit nécessaire d'éliminer ensuite. On chauffe au bain-marie vers 100 degrés, pendant cent vingt heures, l'inuline dissoute dans dix fois son poids d'eau. On évapore rapidement au bain-marie jusqu'à consistance de sirop épais, et on reprend par de l'alcool à 92 degrés, qui laisse insolubles l'inuline non modifiée et ses produits de saccharification incomplète ; la solution alcoolique filtrée, décolorée par le noir animal et distillée, donne un résidu sirupeux. Ce produit est un mélange complexe contenant, avec le lévulose, quelques impuretés provenant de l'inuline, et surtout des dérivés éthérés que le lévulose, alcool polyatomique, engendre très-facilement par déshydratation. Toujours est-il que la masse conserve indéfiniment la forme sirupeuse, et que, si on la dessèche sur l'acide sulfurique, elle subit des pertes d'eau variables et se change en une matière solide, vitreuse, hygroscopique. Pour avoir le lévulose pur, la difficulté consiste surtout à enlever à ce sucre l'eau qu'il tient en dissolution, sans le transformer en produits de déshydratation.

On obtient le résultat cherché en traitant le résidu sirupeux par de l'alcool absolu froid. Ce véhicule ne dissout qu'un peu de la matière sucrée, mais s'empare de l'eau ainsi que de certaines impuretés. Après plusieurs lavages à l'alcool absolu, la portion

insoluble, séparée, enfermée dans un vase exactement clos et abandonnée dans un lieu froid, laisse déposer lentement des aiguilles fines, analogues aux cristaux de mannite; finalement, elle cristallise en entier.

Le même résidu, dissous à chaud dans l'alcool absolu, se dépose en grande partie sous forme sirupeuse pendant le refroidissement; mais l'eau mère, séparée dès que la masse est revenue à la température ordinaire, produit lentement de longues et fines aiguilles groupées en sphères. Dans tous les cas, la cristallisation s'effectue plus rapidement et plus sûrement si on l'amorce avec un cristal provenant d'une autre opération.

Ces faits établis, nous avons cherché à transformer plus simplement l'inuline en lévulose cristallisé. On y parvient par la saccharification sulfurique. On chauffe à 100 degrés, pendant une heure de l'inuline dissoute dans l'eau contenant quelques millièmes d'acide sulfurique, employée sous forme de liqueur titrée. Après refroidissement, on ajoute un volume d'eau de baryte titrée équivalent à celui de la liqueur acide employée; on filtre, on évapore dans le vide au bain-marie, après décoloration par le noir animal, et l'on fait subir au sirop obtenu les traitements à l'alcool absolu indiqués ci-dessus. Toutefois, même dans ces conditions, le lévulose qui cristallise est souillé de produits d'altération, dus à l'intervention de l'acide sulfurique.

III. *Lévulose du sucre interverti.* — Après les observations précédentes se posait une question plusieurs fois discutée dans ces dernières années : le lévulose du sucre interverti est-il identique au lévulose cristallisé de l'inuline? Cette question nous semble définitivement résolue par les expériences suivantes.

Nous avons extrait le lévulose du sucre interverti par la méthode de M. Dubrunfaut, c'est-à-dire en isolant le lévulosate de chaux cristallisé. Dans cette préparation, nous avons fait usage des modifications fort avantageuses indiquées récemment par M. Peligot (*Comptes rendus*, t. XC, p. 153), ainsi que de quelques autres que nous exposerons dans un Mémoire plus detaillé. Le lévulosate de chaux, essoré et lavé plusieurs fois dans l'essoreuse avec de l'eau glacée, est délayé dans l'eau pure et traité par l'acide oxalique jusqu'à réaction acide, puis le mélange est additionné d'un excès de carbonate de chaux en poudre et filtré. La liqueur incolore que l'on obtient donne, par évaporation dans le vide, du lévulose sirupeux. Ce dernier, lavé à l'alcool absolu froid ou dissous dans le même liquide chaud, cristallise peu à peu.

Nous dirons seulement ici qu'il n'a été possible de relever aucune différence entre le lévulose provenant de l'interversion du sucre de canne et celui qu'engendr la saccharification de l'inuline. De plus, un cristal de chacun de ces sucres fait cesser la sursaturation des solutions de l'autre. Il n'existe donc qu'un seul lévulose, et l'expression de *sucre incristallisable* doit cesser de lui être appliquée.

IV. *Propriétés du lévulose.* — Le lévulose cristallisé de sa solution alcoolique constitue des aiguilles incolores, fines, soyeuses, qui peuvent atteindre $0^m.01$ de longueur et qui, d'ordinaire, rayonnent autour d'un point central en formant des groupes sphériques. Ces agglomérations de cristaux emprisonnent un volume assez fort du dissolvant dans lequel elles se sont déposées; essorées et lavées à l'alcool absolu, elles perdent toute trace d'alcool lorsqu'on les expose sur l'acide sulfurique. Leur composition répond alors à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. Mouillé d'alcool et exposé à l'air, le lévulose est déliquescent; mais, dépouillé d'alcool, il est, fait assez inattendu, peu hygroscopique. Son poids n'augmente que de 1 à 2 centièmes, lorsqu'on l'expose pendant plusieurs jours dans l'atmosphère du laboratoire. Il fond vers 95 degrés. A 100 degrés, le lévulose perd peu à peu des quantités d'eau croissantes et donne des dérivés éthérés.

Le lévulose cristallise dans ses dissolutions aqueuses, mais plus difficilement que dans l'alcool. A cet effet, il est nécessaire d'introduire un cristal dans la matière sucrée sirupeuse et contenant très-peu d'eau en excès. Dans un vase fermé, et en évitant soigneusement toute évaporation, on voit se former des aiguilles cristallines qui s'accroissent à peu près indéfiniment en longueur. On obtient un sirop cristallisable en évaporant très-rapidement dans le vide, vers 50 ou 60 degrés, une solution de lévulose pur, et en s'arrêtant dès que la distillation vient à cesser.

Le pouvoir rotatoire du lévulose varie très-rapidement avec la température, ce qui était à présumer, d'après les propriétés optiques du sucre interverti ; il varie encore d'une manière assez considérable avec la dilution des liqueurs. Son étude et celle de quelques autres propriétés du lévulose feront l'objet d'une nouvelle communication. »

Séance du 10 octobre. — Sur le premier volume des *Nouvelles Annales de l'Observatoire de Bruxelles.* — M. Faye a reçu de M. Houzeau, directeur de l'Observatoire de Bruxelles, ce premier volume en cadeau, dit-il, c'est-à-dire pour lui et non pour l'Académie, et il y signale deux Mémoires d'une grande importance.

« Une des choses les plus frappantes de ce livre, c'est assurément la représentation à grande échelle de la voie lactée à l'aide de courbes d'égale intensité lumineuse. Pour moi, je n'avais pas jusqu'ici une idée bien nette du degré de décomposition auquel est parvenu cet immense anneau blanchâtre qui fait le tour du ciel. M. Houzeau y a dessiné trente-trois plaques ou amas lumineux bien détachés, et il en a déterminé la position avec le plus grand soin.

Quant au second Mémoire, intitulé : *Catalogue des constantes*, c'est, à mon avis, un trésor de renseignements précieux sur l'état passé et présent de l'astronomie. Je me bornerai à signaler un des chapitres que j'ai consultés des premiers, celui de la parallaxe du Soleil. Jl commence à l'an 270 avant Jésus-Christ, par Aristarque de Samos tâchant d'évaluer la distance du Soleil à la Terre par les dimensions du cône d'ombre de notre globe, et finit par M. Stone (1878) discutant, dans le même but, les observations du dernier passage de Vénus. C'est un catalogue de soixante-seize déterminations de la parallaxe du Soleil s'étendant sur vingt et un siècles.

Dans cette vaste série, une division naturelle se présente, celle qui répond au premier passage de Vénus, observé en 1761. J'ai eu la curiosité de voir ce que donneraient les cinquante-cinq déterminations suivantes prises en bloc, indépendamment de toutes les discussions ayant pour but de faire un choix. J'ai trouvé 8″.82, juste le nombre auquel m'avait conduit l'examen des résultats les plus récents obtenus par neuf méthodes indépendantes.

Cette moyenne sans choix, sans discussion, n'est pas à dédaigner, car chacun de ces cinquante-cinq nombres résulte d'observations et de calculs faits avec grand soin par des hommes d'une compétence notoire et grandement désireux d'arriver à la vérité. »

Oh ! puissance des moyennes !

— M. Daubrée présente à l'Académie un volumineux échantillon de météorite holosidère de Cohahuila (Mexique), dit *fer de Butcher.* — « Cet échantillon, jusqu'à présent unique, dont M. Lawrence Smith, avec sa générosité habituelle, a fait don au Muséum, présente, comme l'a annoncé ce savant, un nodule de fer chromé. On rappellera que ce minéral, si commun dans les météorites pierreuses, n'avait pas encore été rencontré dans une météorite métallique. C'est dans la même masse que M. Lawrence Smith a découvert également un autre minéral chromifère, *la daubréelite*, sulfure de chrome et de fer cristallisé, associé à la pyrrhotine.

— Sur l'emploi du goudron comme préservatif contre le phylloxera. Note de M. Avignon. — *Préparation du goudron.* — On tamise du sable avec un crible à mailles assez fines, et l'on verse sur ce sable du goudron. Il faut environ 1 litre de goudron pour 15 à 20 litres de sable tamisé. Le sable doit absorber le goudron ; aussi l'opération doit-elle être faite avec la chaleur ; à un soleil chaud, l'opération est facile. Pour la favoriser et la rendre bien complète, on triture le mélange avec une pelle plate, sur un plancher ou un béton. On répète trois, quatre fois s'il le faut, la trituration pour rendre le mélange homogène. Une fois séché par l'absorption, le mélange est passé à un crible à mailles un peu plus larges que celles du précédent. Il restera quelquespetits grumeaux, que l'on triturera, si l'on veut, en y ajoutant un peu de sable. Cela fait, on ajoutera 2 litres de cendres de bois par 20 litres de mélange, et on mêlera encore le tout. La cendre joue ici le rôle d'engrais, et elle facilitera l'adhérence de la préparation à la tige de la souche.

Emploi de la préparation. — Dans nos contrées, on plante le cep de deux manières :

c'est ce qu'on appelle le *crochet* et le *barbu*. Le *crochet* est simplement un morceau de sarment, que l'on plante avec un pieu et qu'on laisse en place; s'il réussit, il résiste plus longtemps que le barbu. Le *barbu* est un morceau de sarment, que l'on plante en garenne pépinière et que l'on arrache pour le replanter avec ses racines. Le crochet ne produit guère avant la quatrième ou cinquième feuille; le barbu, dès la troisième.

Que l'on plante le barbu ou le crochet, il faut attendre qu'il ait bien pris, c'est-à-dire vers le mois de juillet, pour y mettre la préparation de goudron. Si on la mettait au moment de la plantation, neuf plants sur dix périraient.

On verse la préparation dans un trou de 10 centimètres de profondeur creusé autour de la souche, et, comme au début la souche est petite, un quart de litre suffit. Chaque année, on élève la dose, jusqu'à ce qu'elle atteigne le demi-litre. Il faut la renouveler à chaque printemps et avant la feuille. La préparation doit être ensuite recouverte de terre.

L'odeur persistante du goudron, même dans la terre, éloigne le phylloxera; s'il veut franchir la préparation, il est asphyxié ou empoisonné.

..... Je pris du papier blanc très-uni, j'y formai un cercle avec la poudre de goudron; je mis dans le vide du cercle quelques phylloxeras. Ils se gardaient bien de trop approcher de la poudre; et lorsqu'ils y pénétraient, je les en sortais sans mouvement, devenus couleur marron, de couleur jaune qu'ils étaient..... »

— MM. DE LA TOUR DU BREUIL adressent une nouvelle Note concernant l'utilisation des eaux-mères des marais salants pour les bains destinés à la liquation du soufre dans leur procédé d'extraction industrielle de ce corps.

— M. LARREY dépose sur le bureau de l'Académie, de la part de M. F. de Lesseps, absent, le compte-rendu de la séance solennelle du Congrès international de géographie, ouvert à Venise le 15 septembre dernier.

M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale une brochure que vient de publier M. le prince Boncompagni, sous le titre : « *Testamento inedito de Nicolo Tartaglia* » Cette brochure, remise par M. Govi, est accompagnée d'une lettre de lui, où il raconte quelques faits curieux sur ce mathématicien célèbre.

— Comète découverte par M. Denning, le 4 octobre 1881; observation faite à l'Observatoire de Marseille, par M. COGGIA.

— Sur les bruits qui se produisent dans un circuit téléphonique par les temps d'orage, par M. G. DE LALAGADE.

— Galvanomètre à déviations angulaires proportionnelles aux intensités. Note de M. A. GAIFFE, présentée par M. Du Moncel.

— De l'innervation du cœur et de l'action des poisons chez les mollusques lamellibranches. Note de M. E. YUNG, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Empoisonnement par les graines de l'*Euphorbia lathyris*, et nouvelles expériences sur leur usage thérapeutique. Note de MM. E. SUDOUR et A. CARAVEN-CACHIN.

« Le 1er octobre, nous fûmes appelés auprès d'un enfant de neuf ans, gravement malade pour avoir mangé plusieurs graines d'*Euphorbia lathyris* (*L.*). Un traitement astringent et opiacé apporta, dès le lendemain, un grand soulagement dans l'état du malade mais nous résolûmes de faire des expériences sur nous-mêmes. Voici les conclusions de nos observations :

1° Le principe contenu dans les graines de l'*Euphorbia lathyris* appartient à la classe des purgatifs drastiques. Il est inégalement réparti dans les diverses graines : les unes sont très-pauvres en principe actif, les autres sont très-riches.

2° Un effet vomitif précède presque toujours l'action purgative, même quand la substance a été prise à petite dose (1). L'action peut se manifester après quarante-cinq

(1) L'ingestion de deux graimes, avec mastication prolongée, a suffi, chez l'un de nous, pour amener des vomissements très-douloureux.

minutes ; mais elle peut aussi être beaucoup retardée et ne se montrer qu'au bout de trois heures.

3° Ces graines agissent en produisant une action irritante sur la muqueuse des voies digestives ; cette action se porte principalement sur le gros intestin et à l'arrière-gorge, sous forme d'angine, lorsque la mastication a été suffisamment prolongée.

4° A haute dose, cette substance produit des effets toxiques qui peuvent se diviser en trois périodes : 1° *période algide ou de refroidissement* (vomissements, diarrhée) ; 2° *période d'excitation* (phénomènes nerveux, vertiges, délire) ; 3° *période de réaction* (chaleur, sueurs abondantes).

5° Les opiacés constituent le plus prompt et le meilleur remède pour combattre les effets des graines de l'*Euphorbia lathyris*.

6° Les doses prescrites dans divers ouvrages de botanique médicale (6 à 12 graines) sont exagérées ; à cette dose, ces graines pourraient occasionner des irritations gastro-intestinales extrêmement graves. Cette substance, très-active et d'un dosage difficile, ne doit être employée dans aucun cas en médecine.

— M. L. Hugo adresse une Note relative aux unités de mesure.

A quatre heures, l'Académie se forme en comité secret.

La séance est levée à quatre heures et demie.

Séance du 17 octobre. — Instructions formulées par la conférence internationale pour l'observation du passage de Vénus. Le Secrétaire perpétuel donne communication de ces instructions qu'on trouvera au *Compte-rendu*.

— Cuivre sulfuré cristallisé (cupréine) formé aux dépens de médailles antiques, en dehors des sources thermales, à Tlines-les-Roches, département du Nord. Note de M. Daubrée. De même que dans diverses sources thermales, notamment à Bagnères-de-Bigorre, à Bourbonne-les-Bains, etc., où on a déjà signalé de pareils dépôts sur des substances métalliques, le sulfure formé provient ici des sulfates que des matières organiques réduisent à l'état de sulfures.

— M. le ministre des finances adresse, pour la bibliothèque de l'Institut, la collection des procès-verbaux de la conférence monétaire internationale.

— Dans le bulletin du prince Roncompagni, annoncé dans cette séance, se trouve une Notice sur la vie et les travaux de Michel Chasles.

— Observations de la comète *b* 1881 faites à l'Observatoire de Paris par M. G. Bigourdan, présentées par M. Mouchez.

— Sur une configuration remarquable de cercles dans l'espace. Note de M. Cyparissos Stéphanos, présentée par M. C. Jordan.

— Sur les fonctions fuchsiennes. Note de M. Poincaré, présentée par M. Hermite.

— Sur une particularité expérimentale, relative à la loi équipotentielle que suivent les anneaux de Nobili. Note de M. Ad. Guébhard.

— Théorie d'un bateau rapide. Note de M. R. Pictet.

— Sur les courants engendrés par l'électricité atmosphérique et les courants telluriques. Note de M. J. Landerer, présentée par M. Janssen.

— Action du soufre sur les sulfures alcalins en solution très-diluée. Note de M. Filhol, présentée par M. Berthelot. — « Le soufre agissant sur les solutions, même très-diluées, de monosulfure de sodium, donne lieu à la formation d'un polysulfure, sans qu'il y ait production d'une quantité d'hyposulfite un peu notable. Les choses se passent comme si le monosulfure avait subsisté, malgré la dilution.

Il est cependant plus rationnel d'admettre que le monosulfure qui s'était décomposé sous l'influence de l'eau en sulfhydrate et soude hydratée, comme l'indique l'équation :

$$2NaS + 2HO = NaSHS + NaOHO$$

s'est reconstitué en présence du soufre, et a donné lieu à la production du polysulfure. En effet, la quantité de chaleur dégagée par la formation du mélange de sulfhydrate et de soude hydratée est moindre que celle qui résulte de la reconstitution de l'eau et de la formation du polysulfure.

Quoi qu'il en soit, si l'on fait chauffer à l'abri de l'air, dans des ballons scellés à la lampe, des solutions contenant les éléments du monosulfure de sodium ou ceux du sulfhydrate avec du soufre, on constate que la solution de sulfhydrate ne donne pas de polysulfure, tandis que celle qui contient les éléments du monosulfure se colore en jaune et acquiert toutes les propriétés des polysulfures. Or les eaux sulfurées des Pyrénées se transforment en solutions polysulfurées, quand on les fait chauffer dans les conditions que je viens de signaler. »

— Sur une nouvelle série de bases dérivées de la morphine. Note de M. Grimaux, présentée par M. Cahours. — En traitant par l'iodure de méthyle la codéine ou le dérivé sodé de la morphine, on obtient, comme je l'ai indiqué (1), l'iodométhylate de codéine :

$$C^{18}H^{19}Az\,O^{3}, C\,H^{2}I$$

qui possède les propriétés d'un iodure d'ammonium quaternaire. Traité par l'oxyde d'argent, il ne fournit pas l'hydrate d'ammonium correspondant; celui-ci, par la simple concentration au bain-marie de la solution aqueuse, se transforme en une base tertiaire solide et cristallisable.

Cette nouvelle base paraît se former par enlèvement d'une molécule d'eau à l'hydrate d'ammoniun quaternaire et constituer la méthocodéine :

$$C^{10}H^{23}Az\,O^{3} = C^{18}H^{20}Az\,O^{2}\,(O\,C\,H^{3})$$

isomère de la codéthyline :

$$C^{17}H^{18}Az\,O^{2}\,(O\,C^{2}H^{5})$$

La méthocodéine agit moins énergiquement sur l'organisme que la codéthyline.

— Sur un nouvel alcaloïde des quinquinas. Note de M. Arnaud, présentée par M. Wurtz. Nous publierons cette Note *in extenso* dans notre prochain numéro, avec deux Mémoires de M. Hesse, dont il est parlé dans cette Note.

— Sur la dissociation du carbonate d'ammonium. Note de MM. R. Engel et A. Moitessier, présentée par M. Wurtz.

— Sur les sacs sous-cutanés et les sinus lymphatiques de la région céphalique dans la *Rana temporaria*. L. Note de M. S. Jourdain, présentée par M. H. Milne Edwards.

— Sur un curieux phénomène de préfécondation, observé chez une spionide. Note de M. A. Giard.

— Contribution à l'étude des flagellates. Notes de M. J. Kunstlee, présentée par M. Blanchard.

— Sur la cause de l'immunité des adultes de l'espèce bovine contre le charbon symptomatique ou bactérien, dans les localités où cette maladie est fréquente. Note de M. Arloing, Cornevin et Thomas, présentée par M. Bouley. — Cette Note donne lieu à des observations de M. Bouley et de M. Pasteur, après lesquelles la question soulevée par les jeunes vétérinaires est demeurée aussi peu prouvée qu'avant.

— M. Larrey présente, de la part de M. Muir, directeur général du service médical de l'armée anglaise, le vingtième volume des *Rapports officiels publiés en 1880 pour l'année 1879*.

M. Larrey présente aussi un Mémoire de MM. de Piétra Santa et Max de Nansouty, intitulé : *La Crémation*. Il croit, à ce sujet, devoir rappeler et maintenir les réserves expresses qu'il a faites autrefois lorsqu'il fut consulté officiellement sur la crémation, comme médecin en chef de l'armée pendant le siège de Paris.

La séance est levé à quatre heures et demie.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, juin, p. 570, liv. 474.

SECONDE VISITE A L'EXPOSITION D'ÉLECTRICITÉ

L'éclairage électrique. — Les lampes à bougies. — La lampe-soleil.

(Suite. — *Voir le numéro d'octobre, p. 977.*)

C'est sans doute l'imperfection primitive des lampes à régulateur qui a déterminé l'invention des lampes à bougies, dont le résultat est la suppression complète d'organes mécaniques pour lesquels on n'avait jamais pu jusqu'alors obtenir une précision suffisante.

Voici comment on procède :

Au lieu de mettre les baguettes de charbon bout à bout, on les fixe l'une contre l'autre, en ménageant toutefois entre elles un faible intervalle, afin de les isoler. Les baguettes ainsi juxtaposées constituent la *bougie*.

Dans ces conditions, si les pointes sont réunies, l'arc voltaïque en jaillit dés que le courant passe.

Cette disposition offre, comme on le voit, une grande simplicité; cependant, c'est seulement en 1876 qu'elle a été imaginée par M. Jablochkoff.

Cette découverte a eu une importance capitale; car si elle n'a pas encore, à l'heure actuelle, donné des résultats irréprochables, l'application, qui en fut faite presque immédiatement, activa les recherches des partisans du système par régulateur, alors seul connu, et donna ainsi un nouvel élan à l'éclairage électrique, en affirmant sa possibilité.

Dans la bougie Jablochkoff, les charbons sont isolés par une substance capable de fondre au fur et à mesure de leur combustion. On employa d'abord du kaolin ou terre à porcelaine ; puis on eut recours à diverses pâtes réfractaires, mais surtout au plâtre.

Cette substance contribue par sa blancheur à l'éclat de la lumière; mais elle a le défaut de se creuser entre les pointes des charbons, ce qui provoque ces vacillations si fatigantes, qui aboutissent trop souvent à l'extinction du foyer.

Aussi, dans le même globe, sont disposées plusieurs bougies, dans lesquelles le courant peut être successivement enrayé au moyen d'un commutateur à mercure, placé dans le pied du candélabre.

Grâce à un agencement spécial, dont la description serait trop aride, cet appareil lance, instantanément et d'une façon automatique, le courant dans une bougie voisine, lorsqu'une premiére n'a pu s'allumer pour une cause quelconque, ou s'est éteinte, soit accidentellement, soit après sa combustion complète.

On évite ainsi toute extinction prolongée.

Comme on peut s'en rendre compte au Palais de l'Industrie, ce système convient mieux aux espaces limités. L'œil est assez satisfait de l'effet produit par la lumière Jablochkoff dans le grand pavillon réservé aux jouets électriques, ainsi qu'à l'exhibition très-originale des appareils de l'académie d'aérostation météorologique.

Il est vrai que rien n'a été épargné : au milieu, un lustre de douze foyers; contre les murs, huit appliques; sans compter les globes nombreux qui éclairent l'exposition très-instructive faite par l'inventeur.

Quelques appliques et des candélabres sont aussi installés dans les couloirs des salons téléphoniques et dans la salle 11, presque entièrement occupée par l'atelier d'un des grands photographes de Paris.

Le plâtre, dont nous avons dit les inconvénients, n'est déjà plus employé dans les systèmes Jamin, Wilde, Debrun, qui ne sont, en somme, que des modifications du premier.

Les bougies Jamin éclairent le grand escalier du pavillon nord-ouest, le grand salon où l'on voit l'électricité appliquée à des meubles, chaises, fauteuils, pianos, billards, etc.,

et enfin la petite salle tendue de tapisseries, où figurent une lampe à cinq bougies pouvant brûler pendant cent cinquante heures consécutives, sans exiger la moindre manipulation.

La lumière produite est en général assez égale, ce qui est dû à l'action d'un cadre rectangulaire, traversé par le courant et servant en même temps de support aux bougies. Quand l'une d'elles est usée, la voisine s'allume automatiquement par un système de vis très-ingénieux.

La bougie Wilde, encore plus simple, a ses charbons écartés ou rapprochés, suivant que le courant passe ou non. Des foyers de ce système sont disposés sur la rampe du grand escalier qui relie la nef aux galeries supérieures, ainsi que dans la salle 14, qui contient l'exposition privée de la Compagnie parisienne d'éclairage par l'électricité.

Ces foyers donnent une lumière très-régulière, mais qui nous semble bien inférieure, comme vivacité, à celle des bougies Jamin, et surtout des bougies Debrun, exposées à la section française dans un pavillon du rez-de-chaussée.

Ce système est le plus récent de tous, et peut-être le meilleur. Les baguettes sont fixes; un petit morceau de charbon mobile vient s'appliquer à leur base, et fait jaillir l'arc, qui monte instantanément jusqu'aux pointes. On peut donc éteindre et rallumer à volonté la bougie, qu'une autre vient remplacer dès qu'elle est consumée.

Cette bougie, grâce à sa simplicité et à son bon fonctionnement, est déjà très-répandue, en province particulièrement.

Malheureusement, ces lampes nécessitent l'emploi de courants alternatifs. En effet, avec des courants continus, il y aurait constamment des extinctions, une baguette s'usant plus vite que l'autre. On pourrait, à la rigueur, remédier à cet inconvénient en se servant de charbons de grosseurs différentes; mais ce moyen est peu pratique à cause des confusions qu'il fait naître.

Ce désavantage disparaît dans la lampe-soleil, où les charbons sont séparés et descendent par leur propre poids dans un bloc de matière réfractaire.

La chaleur de l'arc est alors utilisée pour produire l'incandescence de cette matière; aussi la lumière émise a-t-elle des tons chauds et dorés, qui la rendent d'autant plus agréable à la vue, que les rayons bleus, si blessants pour les yeux, sont complètement supprimés. Pour parer aux extinctions, chaque globe contient trois lampes, qui s'allumeront successivement. On fait varier l'intensité de la lumière, du simple au quadruple, par la seule manœuvre d'une clé. De plus, le foyer étant situé au-dessous de la lampe, la lumière se trouve projetée de haut en bas sur les objets à éclairer, sans se perdre au-dessus.

Grâce à cette disposition, on est arrivé à des résultats remarquable, que chacun peut apprécier dans la galerie de tableaux. On n'y déplore plus cette altération des tons qui produisit un effet si désastreux sur les toiles, lors des tentatives faites pour éclairer les expositions annuelles des beaux-arts.

Toutes les lampes que nous venons de décrire s'appliquent au besoin à l'éclairage public, tel qu'il est connu maintenant en France, c'est-à-dire l'éclairage *direct*, par foyers multipliés et placés à quelques mètres seulement au-dessus du sol. Mais elles ne sauraient être adoptées pour l'éclairage par *réflexion*.

Ce second procédé exige, en effet, des lampes à régulateur munies de charbon de grande dimension, capables de donner une intensité lumineuse considérable.

Le foyer doit être alors dérobé à la vue, et la lumière en est projetée de bas en haut sur d'immenses réflecteurs placés à une grande hauteur au-dessus du sol, puis renvoyée par ces derniers avec une égalité parfaite dans toutes les directions.

Il est regrettable que la section américaine de l'Exposition ne puisse nous offrir qu'un plan, il est vrai, très-instructif, de ce mode d'éclairage; car le Palais de l'Industrie se prêtait merveilleusement à une expérience de ce genre, ce qui eût permis au public de comparer les deux procédés, pour les juger ensuite en toute connaissance de cause.

A. P. (*La France*).

SÉANCE DE CLOTURE DES TRAVAUX DU CONGRÈS DES ÉLECTRICIENS

RAPPORT DE M. MASCART

« Messieurs, M. le Ministre m'a donné la mission périlleuse de résumer devant vous les travaux pratiques accomplis par le Congrès, en indiquant brièvement la portée des questions qui ont été examinées et les motifs des résolutions auxquelles vous vous êtes arrêtés. Pour remplir cette tâche dignement, je m'efforcerai de m'inspirer de votre propre pensée et de me faire l'écho fidèle de vos délibérations.

Dans le domaine de la science pure, nous devons signaler les discussions qui se sont élevées sur le magnétisme terrestre et l'électricité atmosphérique.

On sait depuis longtemps qu'il existe un lien étroit entre les perturbations magnétiques, les aurores polaires et les courants qui se manifestent à la surface de la terre. Les lignes télégraphiques forment aujourd'hui un réseau qui enveloppe le monde entier, jusqu'aux contrées où la civilisation n'a pas encore pénétré, et constituent ainsi un immense observatoire magnétique. Vous avez pensé que la science devait demander le concours des administrations d'État et des grandes Compagnies qui exploitent les lignes télégraphiques, afin d'utiliser ce réseau pour l'étude du magnétisme terrestre.

La question présente même un caractère d'urgence, si l'on veut venir en aide aux expéditions organisées par la Commission polaire internationale pour entreprendre pendant une année, à partir de l'automne prochain, une série d'observations simultanées sur le magnétisme terrestre, avec des stations distribuées dans les deux hémisphères et aussi près des pôles que le permettront les rigueurs du climat.

Tels sont les motifs des vœux suivants adoptés par le Congrès :

« 1° Que des mesures soient prises par les différentes administrations télégraphiques, « afin d'organiser une étude systématique des courants terrestres, sous le patronage d'un « comité international.

« 2° S'il n'est pas possible d'obtenir à bref délai une pareille organisation générale, il « est à désirer qu'au moins des observations soient faites aux jours termes spécifiés par « la Commission polaire internationale, à l'époque de ses expéditions. »

Vous avez pensé, sur la proposition de M. Rowland, qu'il était utile d'établir une entente commune sur le « choix des méthodes et des instruments qui répondront le mieux aux indications de la théorie, afin de généraliser cette étude à la surface du globe. »

Les questions relatives à l'électrophysiologie comprenaient, en particulier, l'examen des méthodes employées jusqu'à présent dans les laboratoires de recherches et dans les appareils médicaux, la discussion des méthodes nouvelles qui pourraient être proposées et le moyen d'en rapporter les effets à des mesures absolues. Une commission spéciale composée des savants les plus autorisés a consacré plusieurs séances à ces travaux, et vous avez entendu le savant rapport qui vous a été présenté par M. Du Bois Reymond; mais la nature du sujet ne comportait pas de résolutions sur lesquelles le Congrès fût appelé à émettre un avis.

Le problème de la protection des édifices contre les effets de la foudre, résolu déjà dans ses traits principaux par le génie de Franklin, a été l'objet d'une discussion mémorable. Le Congrès a entendu, avec le plus vif intérêt, les explications de M. Melsens sur les paratonnerres à conducteurs multiples, les renseignements fournis sur les instructions de l'Académie des sciences de Paris et de l'Académie de Berlin, les idées émises par plusieurs de nos collègues et les résultats des travaux de la Commission anglaise des paratonnerres. Vous avez pensé qu'il n'était pas possible actuellement d'émettre un avis motivé sur les différents systèmes en présence, mais que le Congrès devait user de son influence pour

obtenir « qu'une entente s'établisse entre les divers États en vue de réunir les éléments d'une statistique relative à l'efficacité des divers systèmes de paratonnerres en usage. »

Une pareille enquête, étendue à tous les pays, sera un document précieux pour fixer à l'avenir l'opinion des savants.

La question n'a pas tardé à prendre un caractère plus général. Les effets de l'électricité terrestre se manifestent sur les lignes télégraphiques avec une intensité particulière et dans des circonstances plus variées, et l'on a dû prendre de nombreuses précautions pour préserver les appareils de réception, les bureaux et les fonctionnaires chargés du service des dépêches. Jusque-là, les paratonnerres télégraphiques n'avaient guère préoccupé que les administrations.

Si l'on n'a pas trouvé encore, et s'il y a peu d'espoir de trouver le secret de prolonger la vie humaine, on en multiplie l'activité et les jouissances intellectuelles dans des proportions inespérées. Les résultats obtenus déjà dans les communications téléphoniques nous permettent d'affirmer qu'on a ainsi créé subitement une nouvelle nécessité sociale. Mais, pour répandre ce bienfait, il devient nécessaire de multiplier aussi les fils télégraphiques, d'en couvrir les grandes villes, de les introduire dans l'intérieur des habitations. L'opinion publique a pu s'émouvoir de cette innovation et craindre que l'on ne frayât ainsi un chemin facile aux ravages de la foudre.

A la suite d'une discussion approfondie, le Congrès a pensé qu'on ne devait pas s'inquiéter outre mesure de ces dangers, si des précautions convenables étaient prises dans l'établissement des fils; toutefois, il ne pouvait affirmer que la protection fût absolue et il a exprimé le vœu que l'enquête relative aux paratonnerres fût étendue aux accidents observés sur les fils télégraphiques et les fils téléphoniques.

Au point de vue de la télégraphie pratique, plusieurs questions d'intérêt commun ont été soulevées dans les séances de section et dans le Congrès.

Lorsqu'une ligne en service n'emprunte qu'un seul territoire ou appartient à une seule Compagnie, l'administration compétente a toutes facilités d'en étudier et d'en contrôler le bon état; mais, lorsque la ligne emprunte des fils appartenant à plusieurs réseaux différents, il est souvent difficile, en raison des nécessités de l'exploitation, de trouver le moment opportun pour ces épreuves. Afin de remplir cette lacune regrettable, le Congrès a approuvé le vœu présenté par la seconde section, qu' « une entente soit établie entre les administrations télégraphiques des divers pays, à l'effet d'instituer des expériences périodiques de mesure sur les fils internationaux. »

La deuxième section a encore présenté au Congrès les vœux suivants, qu'il suffira d'énoncer pour en faire comprendre l'intérêt pratique :

« Dans les marchés et les publications, on ne désignera désormais les fils que par leur diamètre, exprimé en millimètres, à l'exclusion de toute autre indication de jauge.

La même règle sera appliquée aux dimensions des diélectriques. »

La construction des câbles souterrains et des câbles sous-marins exige des quantités énormes de gutta-percha, et l'industrie se demande avec inquiétude si les arbres dont on extrait ce produit précieux ne menacent pas de nous faire défaut. La seconde section a appelé sur ce point l'attention des gouvernements, en insistant sur la nécessité de régler l'exploitation de la gutta-percha, de prendre des mesures pour en assurer la conservation et d'essayer dans d'autres pays l'acclimatation des arbres qui la produisent.

Une question de la plus haute importance pour les grandes lignes de communications télégraphiques sous-marines a été soulevée devant le Congrès, celle des droits respectifs des Compagnies qui ont des câbles juxtaposés ou croisés, et des règles à établir quand l'un de ces câbles doit être relevé pour des réparations.

On a fait remarquer aussi qu'il n'existe pas jusqu'à présent de garanties suffisantes pour la propriété des câbles. Des lignes établies à grands frais, qui mettent en relation les deux mondes et représentent de grands intérêts industriels, n'ont pas une sécurité en relation avec leur importance sociale, et l'on peut craindre qu'elles ne soient souvent compromises sans recours par la malveillance ou la brutalité.

Il y a là des questions de droit international et de droit privé qui échappent à la

compétence du Congrès; mais vous avez cru devoir appeler sur ce point l'attention des législateurs, et vous avez émis le vœu que « les gouvernements des différents pays s'occupent de la grave question de propriété et d'usage des câbles sous-marins. »

Enfin, on demande aujourd'hui à l'électricité, non-seulement de transmettre la pensée, la parole et la lumière, mais aussi de porter le travail mécanique. Elle est largement mise à profit dans les Compagnies de chemins de fer pour les signaux destinés à protéger la marche des trains; dans l'industrie, pour la mise en action des organes délicats et même des machines qui exigent un travail important. L'Exposition nous a montré l'électricité employée à faire mouvoir des ventilateurs, des pompes, des voitures, des charrues, et l'on voit arriver le moment où elle portera la force motrice dans tous les ateliers des grandes villes. L'industrie des métaux y a recours pour les dépôts galvaniques, l'affinage, l'extraction des métaux précieux, et nous avons assisté à une expérience curieuse de M. Siemens, où le courant électrique apporte à l'intérieur d'un foyer la chaleur nécessaire pour produire les températures les plus élevées et obtenir de véritables opérations métallurgiques.

Toutes ces applications soulèvent une foule de problèmes sur la distribution, la répartition et le réglage des courants électriques, ainsi que le transport du travail mécanique; le Congrès a entendu à ce sujet des communications du plus haut intérêt, et il a appelé l'attention du jury sur l'utilité de faire des expériences de comparaison avec les appareils dynamo-électriques que renferme l'Exposition.

Le Congrès international, avec l'aide de l'Exposition, dont il pouvait profiter comme d'un immense laboratoire, a donné une grande publicité aux découvertes des savants et une impulsion réelle au génie des inventeurs. En dehors de son rôle dans les questions de science technique, ce Congrès a donc fait une œuvre utile au progrès général, et marquera une date importante dans l'histoire de l'électricité. »

Distribution des récompenses à l'Exposition d'électricité.

La distribution des récompenses de l'Exposition internationale d'électricité a eu lieu hier, 21 octobre, sous la présidence de M. Cochery, ministre des postes et des télégraphes, dans la grande salle du Conservatoire national de musique.

Avaient pris place sur l'estrade : M. Barthélemy-Saint-Hilaire, ministre des affaires étrangères; M. Teisserenc de Bort, ancien ministre, président du jury; M. J.-B. Dumas, de l'Académie des sciences; M. Belpaire, de Belgique; M. le professeur Wiedemann, de Leipzig; M. le docteur de Beetz, de Berlin; M. le professeur Barker, de Pensylvanie, vice-président du jury; M. Georges Berger, commissaire général de l'Exposition; et M. Mascart, professeur au Collége de France, rapporteur général du jury.

Après les discours prononcés par le Ministre des postes et télégraphes et celui de M. G. Berger, commissaire général, M. Mascart a présenté l'exposé sommaire des travaux du jury et a lu ensuite la liste des noms des exposants récompensés.

Voici cette liste. Nous supprimons les ministères, les Compagnies de toute sorte qui se sont adjugés les plus belles récompenses et nous nous bornons à citer les diplômes d'honneur et les médailles d'or décernés aux particuliers. — Quand aux médailles d'argent et de bronze, elles sont trop nombreuses pour trouver place ici, toutes méritoires qu'elles soient.

Diplômes d'honneur décernés aux établissements industriels.

France.

Bréguet.
Christofle et Comp.
Société générale des téléphones.

Allemagne.

Siemens et Halske.

Angleterre.

Eastern telegraph C°.
Siemens brothers and C° limited.
Submarine Telegraph C°.
Telegraph Construction and Maintenance C° limited.

Diplômes d'honneur décernés aux inventeurs.

Baudot	France.
Bell (Alexander Graham)	États-Unis.
Bjerknes	Norwège.
Deprez (Marcel)	France.
Edison	États-Unis.
Gramme	France.
Hughes	Angleterre.
Pacinotti	Italie.
Planté (Gaston)	France.
Siemens (Dr Werner)	Allemagne.
Thomson (Sir William)	Angleterre.

Médailles d'or.

Achard	France.
Ader	France.
Anglo-American Brush Electric Light Corporation limited	Angleterre.
Arlincourt (d')	France.
Brigt	Angleterre.
British Electric Light Co	Angleterre.
Bürgin	Suisse.
Carels frères	Belgique.
Carpentier	France.
Charrière et Comp.	France.
Collin	France.
Compagnie des chemins de fer de l'Est	France.
Compagnie du chemin de fer de Paris à Orléans	France.
Compagnie générale belge de lumière électrique	Belgique.
Compagnie générale d'éclairage électrique	France.
Crompton	Angleterre.
De Vos	Belgique.
Deschiens	France.
Digney	France.
Duboscq	France.
Ducretet et Comp.	France.
Dumoulin-Froment	France.
Elliott frères	Angleterre.
Farcot (Joseph)	France.
Félix (Clément)	France.
Felten et Guilleaume Carlswerk.	Allemagne.
Gaiffe	France.
Garnier (H.)	France.
Garnier (P.)	France.
Geissler	Allemagne.
Gloesener (Mlle)	Belgique.
Golfarelli	Italie.
Gravier, Kuksz, Leudtke et Grethers	Russie.
Gray (Elisha)	États-Unis.
Gülcher	Autriche.
Hardy, Hayet et Lignereux, successeurs	France.
Hefner von Alteneck	Allemagne.
Heilmann Ducommun et Steinlein	Allemagne.
Henry-Lepaute	France.
Hipp	Suisse.
India Rubber gutta-percha and Telegraph Works Co limited	Angleterre.
Jaspar	Belgique.
Jousselin	France.
Jürgensen et Lorenz	Danemark.
Kaiser	Pays-Bas.
Latimer Clark, Muirhead and C°.	Angleterre.
Lartigue	France.
Le Boulengé	Belgique.
Lenoir	France.
Menier	France.
Mercadier	France.
Méritens (de)	France.
Meyer	France.
Mors	France.
Nord-Deutsche Affinerie	Allemagne.
Olsen	Norwège.
Orduna (Carlos de)	Espagne.
Otto (pour les moteurs à gaz exposés par la Compagnie française das moteurs à gaz, par MM. Fetu et Deliège et par la Gasmotoren fabrik zu Deutz)	Allemagne.
Piette et Krizik	Autriche.
Postel-Vinay	France.
Rattier et Comp	France.
Redier et G. Tresca	France.
Régnault	France.
Sautter, Lemonnier et Comp.	France.
Schaffler (Otto)	Autriche.
Schubart	Belgique.
Sebert (lieutenant-colonel)	France.
Serrin	France.
Société des usines électro-métallurgiques d'Auteuil	France.
Société générale d'électricité	France.
Société Gramme	France.
Société lyonnaise de constructions mécaniques et de lu-	

mière électrique	France.	Tesse	France.
Sôrensen	Suède.	United States Electric Lighting C° (système Maxim)	États-Unis.
Swan (J.-W.)	Angleterre.	Van Rysselberghe	Belgique.
Tainter (Sumner)	États-Unis.		

M. PASTEUR ET LE SALICYLAGE

Le 7 février dernier, M. le ministre de l'agriculture et du commerce adressait à tous les préfets de France une circulaire par laquelle, en vertu d'une décision du comité consultatif d'hygiène, il les invitait à prendre, dans le ressort de leur préfecture, un arrêté pour l'interdiction de la vente de toute substance alimentaire, solide ou liquide, contenant une quantité quelconque d'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés.

Le 23 mars, nous constations ici même l'étrangeté d'une mesure frappant d'interdiction l'emploi d'une substance qui, jusqu'à ce jour, n'avait donné lieu à aucune manifestation de sa nocuité, et nous disions qu'il serait bon, avant de lancer certaines affirmations, d'énumérer les affirmations contraires d'une foule de savants dont nous citions les travaux en Angleterre, en Allemagne et même en France. Nous ajoutions que nous n'hésitions pas à admettre la tolérance de l'acide salicylique dans les boissons, sous la réserve de quelques instructions ou prescriptions visant les doses maxima susceptibles d'être employées dans chaque genre de liquide. Quant à l'usage des sels de conserve salicylés pour les substances alimentaires, nous estimions qu'il échappe à toute ingérence administrative, puisqu'il est impossible de heurter sur ce point le libre arbitre de chacun. Enfin, avec le journal *la Vigne*, nous faisions remarquer à M. le ministre que la mesure qu'il venait de prendre, si elle était appliquée rigoureusement, serait la ruine d'une foule de commerçants.

En effet, l'industrie des boissons et l'industrie alimentaire, disions-nous, avaient entre les mains un antiseptique puissant, qui a permis leur progression dans des proportions fabuleuses. Les provinces productrices de vins légers et de mauvaise garde, incapables de voyager sans être exposés à des altérations, forcés dès lors d'être consommés sur place, avaient, grâce à cet agent, vu leurs ressources s'accroître par l'exportation de leurs produits, et l'industrie de la bière française s'était, elle aussi, développée d'une manière inouïe par le fait de cette découverte; elle rivalisait avec celle d'Allemagne et voyait venir le jour où elle pourrait lutter avantageusement contre la concurrence étrangère : l'application de la mesure édictée la tuerait.

Or, voilà qu'aujourd'hui M. Pasteur, nommé depuis cette époque membre de ce comité consultatif d'hygiène qui, il y a huit mois, condamnait l'introduction d'une *quantité quelconque* d'acide salicylique dans les boissons et matières alimentaires, voilà que l'illustre chimiste, sans tenir compte de la circulaire de M. Tirard, écrit la lettre suivante à un savant qui lui avait demandé son avis sur la question :

« Vous me demandez mon opinion sur l'emploi de l'acide salicylique.

« Si j'étais consulté officieusement, — par exemple, si j'avais à émettre un avis devant les conseils d'hygiène dont je fais partie, — je demanderais que l'usage de cet acide soit toléré, mais à la condition expresse que le consommateur soit toujours instruit, et de l'existence de cet acide et de la dose exacte de la quantité employée. (L. Pasteur, de l'Institut. Paris, 6 octobre 1881.) »

Nous n'avons pas attendu (1) l'opinion de M. Pasteur pour nous prononcer; mais avouez qu'elle a une grande valeur, venant d'un tel homme. C'est, d'ailleurs, celle de l'immense majorité des gens qui, sans parti pris, ont étudié consciencieusement la question.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1881, p. 399.

Nous ne reprochons pas à M. le Ministre de l'agriculture et du commerce de n'avoir pas de grandes connaissances en chimie ; nous ne demandons pas qu'il soit un médecin et un hygiéniste consommé; mais ce que nous déplorons, c'est la légèreté avec laquelle il prend, sans crier gare et sans s'entourer de toutes les lumières nécessaires, des mesures aussi graves pour notre commerce, qu'il doit protéger.

Nous nous sommes élevés dernièrement encore contre le déplorable décret qu'il a lancé à propos des dangers imaginaires de la trichinose dans notre pays. Il paraît que, sur ce point, l'administration va faire amende honorable au commerce et aux consommateurs. Mais voilà que, pour ne pas avouer tout à fait qu'on a eu tort, on va créer une armée d'inspecteurs qui, le microscope en main, viendront chercher la petite bête dans tous les arrivages de porc des pays étrangers!

On est en train, en ce moment, de leur enseigner le maniement de l'instrument en douze leçons! En vérité, c'est le comble de la déraison, et l'on se moque du public! Il nous semble pourtant qu'on a déjà assez ri de nous à Bruxelles et à Londres.

Encore une fois, nous nous élevons de toutes nos forces contre cette tendance de l'administration à tout réglementer et à s'ingérer dans tous les actes, non-seulement de la vie publique, mais aussi de la vie privée, sous prétexte d'hygiène. Nous l'avons déjà dit, et nous le répétons pour les ministre de l'avenir, si cela continue, à coups de lois et de décrets improvisés par le caprice de nos gouvernants de passage, et sans nul souci des intérêts les plus graves et les plus respectables, on finira par supprimer toute liberté, par porter une atteinte irrémédiable à nos transactions commerciales, et par discréditer l'administration, la science et les savants.

Dr E. DECAISNE.

SUR LA SÉPARATION DES HUILES HYDROCARBONÉES DES HUILES GRASSES (1)

Par ALFRED H. ALLEN,

Maître de conférences à l'École de médecine de Sheffield.

La production étendue des diverses huiles hydrocarbonées, propres à la lubrification des organes des machines, et leur prix très-peu élevé ont eu pour résultat de les faire employer sur une grande échelle pour la falsification des huiles animales et végétales. Les hydrocarbures le plus communément employés dans ce but sont :

1° Les huiles produites par la distillation du pétrole et du schiste bitumineux, dont la densité est comprise ordinairement entre 0.870 et 0.915;

2° Les huiles provenant de la distillation de la résine commune, qui ont une densité de 0.905 et au-dessus;

3° L'huile de houille neutre, faisant partie des produits de la distillation du goudron de houille, qui bout à 200° centigrades environ et que l'on débarrasse des phénols par le traitement avec la soude;

4° La paraffine solide, qui sert à falsifier la cire des abeilles et le spermaceti, et que l'on emploie, mélangée avec l'acide stéarique, pour la fabrication des bougies.

La méthode pour découvrir la présence des huiles hydrocarbonées dans les huiles grasses est basée sur la densité de l'échantillon, sur la température basse de ses points d'ébullition et d'inflammation, sur les caractères de fluorescence des huiles des deux premières classes, et sur la saponification incomplète de l'huile par les alcalis. On trouve aussi des indications utiles dans le goût de l'huile et dans l'odeur qu'elle dégage lorsqu'elle est chauffée. L'huile qui est véritablement fluorescente contient certainement un hydrocarbure, mais la réciproque n'est pas absolument vraie, car on peut détruire la fluores-

(1) Mémoire lu à la section de chimie de l'Association britannique, assemblée d'York.

cence de certaines variétés d'huiles minérales par un traitement chimique, et cette fluorescence, dans certains cas, manque complètement. Cependant, les huiles employées pour la lubrification sont, en majeure partie, fortement fluorescentes, et celles qui ne le sont pas le deviennent ordinairement lorsqu'on les traite à volume égal avec de l'acide sulfurique concentré.

Si la fluorescence d'une huile hydrocarbonée est fortement marquée, on peut l'observer en présence d'une très-grande partie d'huile fixe, mais s'il y a quelque doute il faut isoler l'huile hydrocarbonée. En principe, on peut reconnaître la fluorescence en tenant une éprouvette remplie de l'huile en position verticale devant une fenêtre, lorsqu'on aperçoit en regardant d'en haut un éclat bleuâtre vers les parois du tube. Une meilleure méthode consiste à déposer sur une table, en face d'une croisée, une baguette en verre, préalablement trempée dans l'huile, de manière que son extrémité libre permette d'observer la goutte d'huile pendant sa chute sur le plancher. Un autre moyen excellent est de former avec l'huile une raie épaisse sur un morceau de marbre noir, ou de verre enfumé, et de placer horizontalement la surface à raie huileuse devant une croisée bien éclairée par rapport à laquelle la plaque se trouve perpendiculairement. Ces deux méthodes sont bien supérieures à celle de la plaque d'étain poli ordinairement recommandée, mais il est indispensable que le fond soit noir, et non pas blanc. Si l'on observe de la manière que nous venons de décrire, on peut apercevoir la plus légère fluorescence. Si l'huile était tout à fait trouble, il faudrait la filtrer avant de l'essayer, parce que la lumière réfléchie des moindres particules peut faire croire à une véritable fluorescence. Dans certains cas, il convient de diluer l'huile avec de l'éther et d'examiner le liquide résultant par fluorescence. Il suffit d'une quantité excessivement petite d'huile minérale pour donner à l'éther une forte fluorescence bleue.

L'analyse quantitative des mélanges formés d'huiles hydrocarbonées et d'huiles grasses a été jusqu'à ce jour très-incertaine, parce que les méthodes publiées pour résoudre le problème étaient pour la plupart d'une application très-limitée, et le plus souvent très-douteuses. Lorsque l'huile hydrocarbonée qui est dans le mélange se trouve avoir un point d'ébullition comparativement bas, on peut souvent la dégager en exposant l'échantillon à une température d'environ 150° centigrades, mais l'estimation ainsi faite est généralement trop au-dessous et souvent tout à fait inexacte.

Lorsqu'on ne veut qu'estimer approximativement la proportion de l'huile hydrocarbonée qui se trouve dans le mélange, et ne pas l'isoler pour en déterminer exactement le caractère, on peut employer le procédé de titrage de Koettstorfer, tel qu'il a été modifié par MM. Stoddart.

Mais la méthode la meilleure et la plus exacte pour déceler la présence des huiles hydrocarbonées et les séparer quantitativement des huiles grasses consiste à saponifier l'échantillon et à agiter ensuite la solution aqueuse de savon avec de l'éther. En séparant la couche éthérée et la faisant évaporer à la chaleur produite par de la vapeur, on peut recueillir l'huile hydrocarbonée à l'état pur.

Il faut répéter plusieurs fois l'agitation avec l'éther pour extraire complètement de la solution savonneuse l'huile hydrocarbonée.

Il a été reconnu que ce procédé donne dans l'examen des nombreux mélanges d'huiles grasses avec des huiles hydrocarbonées des résultats excellents et parfaitement exacts jusqu'à 1 pour 100 environ, dans tous les cas ordinaires.(1) Dans les essais où l'on veut obtenir une analyse extrêmement rigoureuse, il ne faut pas oublier que la plupart des huiles végétales et animales, sinon toutes, contiennent des traces de matière qui sont absolument inattaquables par les alcalis. Dans certains cas, comme dans le beurre et dans l'huile de foie de morue, cette matière consiste surtout en *cholestérine*. La proportion de matière non saponifiable soluble dans l'éther qui se trouve naturellement dans les huiles fixes et dans les graisses, excède rarement 1 $^1/_2$ pour 100 et est ordinairement

(1) J'ai examiné ce fait intéressant et ai obtenu la confirmation exacte des observations de Chevreul que l'huile de baleine, lorsqu'elle est saponifiée, fournit un alcool solide particulier au lieu de glycérine.

beaucoup moindre. Cependant l'huile de baleine constitue une exception remarquable, car elle donne par ce procédé environ 40 pour 100 de matière soluble dans l'éther (1). Cette particularité n'influe en rien sur l'application du procédé, parce que l'huile de baleine étant de toutes les huiles commerciales fixes celle qui a le plus de valeur, ne se trouve jamais dans un mélange sans qu'on ait connaissance de sa présence. Le spermaceti et les autres cires cèdent, après saponification, de fortes quantités pour cent de matières à l'éther, d'où il suit que le procédé ne peut pas servir pour la détermination de la cire de paraffine dans un mélange avec ces corps, bien qu'il donne des résultats exacts avec les mélanges de paraffine et d'acide stéarique si largement employés pour la fabrication des bougies.

Les chiffres suivants obtenus dans mon laboratoire par l'analyse de substances de pureté connue et de mélanges de composition connue montrent l'exactitude que peut donner le procédé. Les résultats sont exprimés en quantités de tant pour cent.

COMPOSITION DE LA SUBSTANCE PRISE		Matière non saponifiable trouvée.	COMPOSITION DE LA SUBSTANCE PRISE		Matière non saponifiable trouvée.
HUILE GRASSE	HYDROCARBONÉE		HUILE GRASSE	HYDROCARBONÉE	
Olive............ 40	Huile de schiste.. 60	58.03	Olive.......... 100	0	1.14
— 80	— 20	19.37	Colza.......... 100	0	1.00
— 40	Huile de résine.. 60	59.42	Ricin.......... 100	0	0.71
— 80	— 20	19.61	Foie de morue.. 100	0	1.82
Colza.......... 86	Huile de schiste.. 16	15.95	Palme......... 100	0	0.54
Graines de coton. 60	Huile de résine.. 40	39.74	Graisse de beurre 100	0	0.46
Graine de lin.... 60	— 40	39.32	Baleine........ 100	0	11.49
Ricin........... 60	— 40	38.88	Spermaceti..... 100	0	49.68
Foie de morue... 70	— 30	30.80	Cire du Japon.. 10	0	1.14
Graines de coton. 48	Huile de coaltar.. 50	52.60	Lard.......... 10	0	0.23
Lard........... 60	Cire de paraffine. 40	39.54	Beurre de cacao. 100	0	0.22
— 20	— 80	80.09			

Le tableau suivant indique la conduite générale des constituants des graisses complexes, des huiles et des cires, lorsqu'on agite avec de l'éther la solution aqueuse des substances saponifiées :

Dissoutes par l'éther.	Restants dans le liquide aqueux.	
Huiles hydrocarbonées, comprenant les huiles de schiste et de pétrole, l'huile de résine, l'huile de coaltar, les cires de paraffine et l'osokérite, la vaseline.	*Acides gras*.................	En combinaison avec les acides employés.
Résines neutres.	*Acides résiniques*...........	
Graisse ou huile non saponifiée.	*Acide phénique et crécylique*..	
Matière non saponifiable, comme la cholestérine.	*Glycérol* (glycérine).........	
Alcool spermyl de l'huile de baleine.		
Alcool cétyl, du spermaceti.		
Alcool merycil, de la cire d'abeilles.		

Lorsque l'huile hydrocarbonée a été convenablement isolée en saponifiant l'échantillon et en agitant la solution du savon résultant avec de l'éther, on peut déterminer sa nature en observant la densité de cette huile, son goût et son odeur, sa manière de se comporter avec les acides, etc.....

VARIÉTÉS

Pilocarpine. — Son action sur la couleur de la chevelure humaine (1).

Par M. Prentiss

Docteur-médecin à Washington.

La pilocarpine est un alcaloïde du jaborandi et son principe actif.

Le jaborandi est une drogue du Brésil, qui a été récemment introduite en médecine.

Les feuilles sont la partie utilisée de la plante (*Pilocarpus pennatifolius*).

Son effet sur le corps humain est énergique et particulier.

(Cette substance produit une sueur et une salivation abondantes; elle stimule la croissance des cheveux).

On rapporte deux cas :

Dans le premier, on administra le médicament pour soulager une urémie consécutive d'une suppression d'urine.

La malade était une dame de vingt-cinq ans, une blonde à figure mignonne.

La pilocarpine (*Hydrochlorate*) fut administrée par injection hypodermique, à partir du 16 décembre 1880, et l'on continua le traitement, par intervalles, jusqu'au 22 février 1881. La dose ordinaire que l'on donna fut d'un centigramme; mais elle fut doublée en plusieurs occasions.

On avait pour but d'éliminer l'urée au moyen de la sudation et de la salivation.

L'effet produit immédiatement fut une sueur et une salivation abondantes, qui s'élevèrent jusqu'à 14 pintes (5 litres environ).

Le traitement eut chaque fois pour résultat d'épuiser considérablement la malade, mais d'amoindrir aussi les symptômes urémiques.

On produisit en tout vingt-deux suées, et l'on administra à cet effet 35 à 40 centigrammes de pilocarpine.

CHANGEMENTS PRODUITS DANS LA COULEUR DES CHEVEUX

On a mis sous les yeux des membres de la section des échantillons de cheveux et une image colorée montrant les changements de couleur qu'ils ont subis.

Deux spécimens respectivement datés de novembre 1879 et novembre 1800 étaient de couleur très-claire, à teinte jaune, et montraient que la couleur des cheveux n'avait pas subi de changement pendant cette année.

Le troisième échantillon, daté du 12 janvier 1881, était d'un brun marron, et le quatrième, du mois de mai 1881, était d'un noir presque pur.

On avait commencé d'administrer la pilocarpine le 16 décembre 1880, et l'on remarqua le premier changement le 28 décembre 1880, changement qui alla toujours en s'accentuant.

Outre leur changement de couleur, les cheveux étaient devenus plus épais et plus gros, et au lieu d'être secs comme autrefois, ils étaient tout à fait huileux.

Les poils sur les autres parties du corps avaient aussi changé de couleur.

Les yeux avaient pris une nuance bleue bien plus foncée.

Dans le second cas, la pilocarpine fut donnée à un enfant de quatorze mois, atteint de croup membraneux. Le traitement fut commencé le 19 juin 1881; on donnait d'abord 2 milligrammes d'hydrochlorate de pilocarpine chaque heure, et puis on porta la dose chaque fois à 4 milligrammes. Le traitement fut continué pendant neuf jours, et l'on diminua la dose vers la fin.

(1) Communication faite à l'Association scientifique de Cincinnati.

Le premier échantillon de cheveux fut pris le 17 juin 1881, et le second le 27 juin 1881. La couleur du premier est d'un jaune clair, et le second est d'une nuance franchement plus foncée. Cet effet qu'aurait le jaborandi de changer la couleur des cheveux, s'il est confirmé par l'expérience, ajoute de la valeur à cette substance, qui a déjà des influences merveilleuses sur le système humain.

Le *modus operandi* du changement est encore à déterminer; il se rattache probablement au fait que le jaborandi stimule la nutrition des cheveux.

Tout porte à croire que la couleur des cheveux est due à un pigment huileux, qui deviendrait plus abondant sous l'influence du jaborandi.

Dans la jeunesse, on rend ordinairement la chevelure plus épaisse et plus foncée en rasant le cuir chevelu; mais cette opération donne un résultat tout contraire à mesure que l'on avance en âge et que la nutrition du système capillaire diminue; les cheveux deviennent minces, secs et blancs.

LES SPLENDEURS DE LA SOCIÉTÉ COSMOS (LES MONDES)

Nous allons raconter, en l'abrégeant, d'après le journal *les Mondes*, sous la signature Moigno, l'histoire de la Société anonyme du journal *les Mondes*, fondée le 2 octobre 1879 au capital social de 140,000 francs et rachetée (1) le 7 octobre 1881 par l'abbé Moigno lui-même pour la somme encore très-élevée de 4,000 francs (trois zéros).

I. Mise en train. — On lit dans *les Mondes* du 31 juillet 1879, page 549:

Les Mondes et les Splendeurs de la foi. — J'ai fondé *les Mondes* en 1863, sans capital aucun même de l'abbé (les abonnements se payent d'avance), sans commanditaire et sans actionnaires, c'est-à-dire dans des conditions absolument sans précédents. J'ai fait seul aussi la rédaction tout entière, dont les matériaux m'étaient fournis par le dépouillement de tous les journaux connus, par une correspondance étendue et des collaborateurs de bonne volonté. Ainsi organisés, *les Mondes* ne m'ont pas enrichi, mais ils m'ont fait vivre, etc., etc.

Les Mondes n'ont, en aucune manière, vieilli; ils sont toujours restés l'écho le plus empressé et le mieux écouté du progrès sous toutes ses formes. Si, comme on a pu le croire, les *Splendeurs de la foi*, en absorbant une grande partie de mon temps et épuisant toutes mes ressources, ont quelque peu alourdi leur marche et arrêté leur élan, ils n'ont, en réalité, reculé que pour mieux sauter. Le succès inespéré des *Splendeurs de la foi* deviendra leur succès, d'autant plus que, devant continuer la grande thèse de l'accord de la révélation avec la science, de la foi avec la raison, *les Mondes* s'imposeront comme forcément aux souscripteurs déjà si nombreux des *Splendeurs*.

Dans ces conditions, en présence d'une *caisse qui tend à combler ses vides*, avec l'énergie d'esprit et de corps dont la bonne Providence, invoquée par Léon XIII, a enrichi ma vieillesse, j'aurais pu certainement conserver et rédiger seul *les Mondes*, comme par le passé. Mais des hommes dévoués tiennent à ce que, restant miens, ils ne continuent pas à faire peser sur moi la responsabilité trop lourde d'une *administration encombrée*, et ils m'ont offert, ce que j'ai accepté, de constituer pour l'exploitation des *Mondes* une Société anonyme à un capital suffisant. Ils se flattent, en faisant appel aux amis des saines doctrines, de la science et de l'industrie, de leur offrir la double occasion et de partager les bénéfices d'une affaire honorable à la fois et convenablement *lucrative* et (ils s'en font gloire), en lui créant une position indépendante d'acquitter la dette de reconnaissance universelle contractée envers l'un des plus infatigables promoteurs du vrai, du bon, du beau, du progrès dans toutes les branches des connaissances humaines. Je les laisse agir,

(1) Mise à prix (en outre des charges), 3500 francs, en l'étude de Emile Jozon, notaire à Paris, rue Saint-Honoré, n° 362.

et, malgré ma répugnance d'autrefois, invincible à faire appel à des capitaux dont il faut pouvoir garantir et servir les intérêts, je n'hésiterai pas à prier mes amis, mes fidèles abonnés, mes nombreux lecteurs, de prendre le plus qu'ils pourront d'actions de la Société du journal *les Mondes*. Signé F. Moigno

II. L'affaire dans le sac. — On lit dans *les Mondes* du 2 octobre 1879, page 177 :

Société anonyme ΚΟΣΜΟΣ (*les Mondes*). — Les statuts de la Société anonyme Κοσμοσ (*les Mondes*) ont été signés et déposés, après que le quart des actions a été régulièrement souscrit. Quoique je fusse assisté de conseillers très-prudents et très-dévoués, je n'ai pas fait ce grand pas sans une certaine inquiétude. Je ne serai pleinement rassuré que lorsque mes chers abonnés auront répondu à mon appel et souscrit une partie des actions qui représentent *mon apport*. C'est d'eux, en réalité, que dépend la réussite *pour moi* des négociations auxquelles j'ai consenti. S'ils savaient ce que m'a coûté de travail, d'angoisses, de privations, la trop rude entreprise de faire seul, depuis tant d'années, un journal hebdomadaire aussi considérable que *les Mondes*, ils n'hésiteraient pas à me tendre une main généreuse. J'avais absolument besoin d'être dégagé de la responsabilité qui pesait sur moi; j'avais besoin aussi d'une administration forte et active; j'avais besoin enfin d'un fonds de rédaction qui me permît d'être aidé, en rétribuant convenablement mes collaborateurs. (Mon Dieu, que de potins!) Je ne pouvais pourvoir à ces grandes nécessités qu'en acceptant la combinaison d'une Société anonyme. J'ai accepté.

Je me sens plus jeune que jamais, et je veux faire un journal modèle (ce sera pour le 13 octobre 1881) de science vraie, progressive, utile, pratique même, qui ne laisse rien ignorer des découvertes faites dans *le monde entier*. Me devant à tous sans exception, ne voulant froisser aucune conviction, je serai, dans l'avenir, plus réservé que dans le passé.

On croit assez généralement que *les Mondes* sont un journal personnel, que je puis seul le faire et qui disparaîtra avec moi. Il n'en est rien. Donnez-moi un jeune savant intelligent et laborieux; je le préparerai, sans trop de peine, à me remplacer peut-être avec avantage, parce qu'il n'aura pas le défaut de mes qualités, un excès *d'activité dévorante*.

Mais, chers lecteurs, permettez-moi de le répéter encore, le journal estimé et aimé de vous n'aura un succès éclatant qu'autant que vous serez à la fois, en nombre suffisant du moins, ses abonnés et ses actionnaires. Signé F. Moigno.

III. Tout a réussi. — On lit dans *les Mondes* du 30 octobre 1879, page 352 :

Heureuse nouvelle! La Société anonyme *Cosmos* (*les Mondes*), au capital de 140,000 francs, représentée par 1,400 actions de 100 francs, est définitivement constituée et va fonctionner immédiatement dans le local que nous choisirons de notre mieux. L'assemblée générale des actionnaires du mardi 21 octobre m'a voté à l'unanimité les 700 actions libérées que les statuts m'attribuaient et m'a reconnu comme rédacteur en chef, absolument indépendant, du journal que j'ai fondé. Signé F. Moigno.

IV. Rien ne va plus. — On lit dans *les Mondes* du 6 octobre 1881, page 137 :

A nos lecteurs. Les abonnés des *Mondes* n'auront pas été sans remarquer plusieurs avis insérés dans cette publication et concernant les réunions des actionnaires de la Société anonyme *Cosmos* (*les Mondes*).

Le numéro 18 du 1er septembre dernier annonçait encore une assemblée générale extraordinaire convoquée pour le lundi 5 septembre et ayant pour but de confirmer la dissolution et la liquidation de la Société.

Cette assemblée a eu lieu, et, à l'unanimité de ses membres présents, elle a voté de nouveau la dissolution de la Société et confirmé le pouvoir des liquidateurs.

La vente du journal *Cosmos* (*les Mondes*) a été fixée au vendredi 7 octobre, et quand paraîtra ce numéro la vente sera un fait accompli.

Lorsque M. l'abbé Moigno, encouragé par quelques amis, se décidait, après trente ans de direction personnelle, à céder son journal à une Société anonyme, fondée pour diriger l'administration, il pensait que ce changement et cet abandon de sa propriété auraient les meilleurs résultats au point de vue de l'organisation intérieure, lui permettraient de perfectionner son œuvre et de lui donner une plus grande extension.

Les événements ont malheureusement contredit ces prévisions. Sans entrer dans les détails, ce qui serait ici complètement superflu, il nous suffira de dire qu'après dix-huit mois d'exploitation, la Société ne trouvait d'autre moyen de salut que la dissolution et la liquidation avec toutes ses conséquences.

Nos lecteurs sentiront, comme nous, combien cette circonstance est pénible pour le cœur de M. l'abbé Moigno.

Sans doute, M. l'abbé Moigno, uni à ses collaborateurs, espère rentrer en possession du *Cosmos* (*les Mondes*); il fera, lui et ceux qui l'aiment, ce qui est nécessaire pour cela; mais enfin les ressources ont une limite, et il peut arriver que l'or, ce roi du jour, triomphe du dévouement, de la science et du talent.

Voilà pourquoi M. l'abbé Moigno a voulu prévenir ses lecteurs dans cette livraison, la dernière qui sera publiée au nom de la Société anonyme *Comos* (*les Mondes*).

Le prochain numéro paraîtra au compte et sous le nom des nouveaux acquéreurs.

Qui seront-ils? Dieu seul le sait.

En tout cas, ce n'est pas un adieu que la rédaction des *Mondes* adresse aujourd'hui à ses lecteurs, car si le malheur voulait que le titre et la direction du *Cosmos* (*les Mondes*) vinssent à lui échapper, M. l'abbé Moigno, uni à ses collaborateurs, se sent encore assez de force, de verdeur et de jeunesse pour continuer, dans un *nouveau recueil*, à répandre les bienfaits de la science et à les éclairer des lumières de la foi.

Il espère que, dans cette crise suprême, TOUS ses lecteurs, aussi bien ceux de la dernière heure que les anciens de trente ans, lui demeureront fidèles.

A huitaine la solution. L'abbé F. MOIGNO
Et ses collaborateurs.

V. OU *les Mondes* VONT REDEVENIR PLUS FLORISSANTS QUE JAMAIS. — On lit dans *les Mondes* du 13 octobre 1881, page 177 :

A nos lecteurs. M. l'abbé Moigno a le bonheur d'informer ses chers lecteurs que, grâce à Dieu, le *Cosmos* (*les Mondes*) est retombé entre ses mains et sous sa direction. Secondé par les collaborateurs dévoués qui se sont joints à lui pour soutenir et conduire cette œuvre, il compte donner un plus grand développement à cette revue et y apporter, sous tous les rapports, d'importantes et notables améliorations, etc., etc. L'abbé F. MOIGNO
Et ses collaborateurs.

VI. RÉGÉNÉRATION DES *Mondes*. — On lit dans les *Mondes* du 20 octobre, p. 217.

M. l'abbé Moigno à ses fidèles lecteurs. — Mes chers *Mondes* pouvaient échapper de mes mains restées vides. Mais Dieu ne l'a pas voulu, il me les a rendus; qu'il soit béni! Je reste donc sur la brèche ou plutôt je fais une nouvelle campagne, mais cette fois avec des collaborateurs intelligents et dévoués, qui sauront rédiger, administrer et diriger.

Mais, dira-t-on peut-être, vous êtes vieux! oui, je suis vieux! Mais Sa Sainteté Léon XIII, après avoir constaté que j'avais eu mission d'écrire mes *Splendeurs de la Foi* (voir l'article de M. Lermite, *Moniteur scientifique*, septembre 1879), ajoutait : « Voilà pourquoi Dieu réservait à votre vieillesse une ardeur toute juvénile d'esprit et de corps. » C'est vrai, très-vrai, je suis plus jeune que jamais. Oui, je suis vieux, je suis vieux! Mais je me suis infusé du sang nouveau et semblable à un vieux poirier, je vais, à l'exemple du jardinier de l'École normale, à Versailles, me greffer de la sève de jeunes poiriers!! » — Conclusion : chers abonnés, renouvelez votre abonnement pour 1882.

Signé : l'abbé F. MOIGNO.

Telle est l'histoire complète, écrite par l'abbé Moigno lui-même, de la campagne qu'il vient de terminer à sa satisfaction et à celle de ses abonnés. Dr Q.

NÉCROLOGIE

Mort d'Eugène Boutmy.

Nous avons appris, trop tard pour en parler dans notre dernier *Bulletin*, la mort d'Eugène Boutmy, chimiste distingué, le plus modeste et le plus charmant des savants.

Eugène Boutmy travaillait depuis plusieurs années à élucider la grave question des ptomaïnes, jetée comme un défi aux chimistes toxicologues et que Selmi avait le premier dénoncée aux savants.

Chimiste expert depuis un grand nombre d'années, il savait que cette question redoutable lui serait posée un jour devant la justice et il s'y préparait avec une ardeur qui lui aura sans doute coûté la vie. Renfermé avec des cadavres, et manipulant sans cesse des matières corrompues, il y gagna le diabète, un anthrax énorme lui survint aussi et il est mort à la suite d'une infection purulente qui a ôté tout espoir de le sauver.

Nos lecteurs connaissent le travail qu'il envoya dernièrement à l'Académie de médecine et auquel il a associé le docteur Brouardel, nous ne savons trop pourquoi, car ce travail tout chimique doit être son œuvre propre.

On sait que M. Brouardel fut nommé officier de la Légion d'honneur en même temps que M. Pasteur grand'croix — mais il n'eut pas, probablement, le pouvoir de faire nommer son collaborateur, malgré ses titres nombreux, chevalier de la Légion d'honneur, comme avait fait M. Pasteur de ses deux aides. Ceci est d'autant plus fâcheux que c'eût été un héritage honorable pour sa malheureuse famille.

Nous apprenons avec plaisir que M. Delle, ancien préparateur de Boutmy, est possesseur de son laboratoire, 24, rue de Condé. Il y gardera les traditions de son savant fondateur et y fera comme lui d'excellents élèves.

Mort de M. Dubrunfaut.

Nous empruntons au *Journal des Fabricants de sucres* quelques Notes sur cet illustre savant qui vont nous aider à faire cette courte notice.

« M. Dubrunfaut vient de mourir à Paris, dans sa quatre-vingt-cinquième année. Une mort violente, l'asphyxie causée par une fuite de gaz, a terminé brusquement la carrière de ce savant infatigable auquel sa verte vieillesse semblait promettre encore bien des années. M. Dubrunfaut avait conservé ses facultés intellectuelles dans toute leur plénitude; son activité ne s'était point ralentie et au début même de cette campagne, il y a peu de semaines, il s'était remis, avec une ardeur nouvelle, à l'étude du procédé spécial de fabrication du sucre de betterave qu'il avait imaginé et mis en pratique dès l'hiver dernier.

Né à Lille en 1797, M. Dubrunfaut passa ses premières années dans cette ville et il eut pour professeur l'abbé Poriette et le docteur Boulet, élève de Desault. A l'âge de douze ans, M. Dubrunfaut fut envoyé par sa famille au collège Stanislas, à Paris. Il y acheva ses études et revint à Lille, où il trouva un emploi dans une maison de banque. Mais les aptitudes du futur savant ne le portaient guère à étudier les choses de la finance, et à la suite d'un voyage qu'il eut l'occasion de faire en Belgique et en Hollande, et au cours duquel il visita les distilleries de grains de ces pays, M. Dubrunfaut s'adonna définitivement à la carrière industrielle et scientifique. Il avait rassemblé, dans ses voyages, une série de notes et de renseignements sur la distillation. Il publia, en 1824, les résultats de ces études dans un ouvrage intitulé : *Traité complet de l'art de la distillation.* Cet ouvrage contenait dans un ordre méthodique les instructions techniques et pratiques les plus exactes sur les préparations des boissons alcooliques avec les raisins, les grains, les pommes de terre, les fécules et avec tous les végétaux sucrés ou farineux.

Déjà, en 1821, M. Dubrunfaut avait étudié la fabrication des eaux-de-vie de grains et les *Annales de chimie et de physique* de cette époque renferment une Note sur ce sujet.

En 1823, M. Dubrunfaut avait aussi présenté à la Société d'Agriculture de Paris un *Mémoire sur la saccharification des fécules.* Le but de ce Mémoire était d'éclairer l'art du distillateur et du brasseur. L'auteur y établissait l'utilité et la fonction du malt ou orge germée dans les opérations de la macération et de la trempe. Payen et Persoz avaient montré qu'il est facile de liquéfier instantanément l'empois de fécule à l'aide de l'infusion de malt, et ils attribuaient ce phénomène à la diastase. Dans son Mémoire, M. Dubrunfaut s'attachait à démontrer qu'il existe dans le malt une substance azotée plus active que la dias-

tase et que cette dernière n'était qu'un produit complexe du malt (1). Il indiquait des procédés de préparation de la nouvelle matière active du malt. »

M. Georges Dureau, l'auteur de cet article, passe ensuite en revue d'autres publications de M. Dubrunfaut, son *Art de fabriquer le sucre de betteraves*, publié en 1825 et dans lequel il préconisait l'application du travail alcalin et prédisait le développement que devait prendre l'industrie du sucre de betterave, et l'influence de cette production sur l'agriculture et l'élève du bétail. — M. Dubrunfaut écrivit aussi une série d'articles sur des sujets agricoles qui furent insérés dans l'*Encyclopédie* de Courtin. De 1825 à 1830, il rédigea le *Bulletin des sciences technologiques*, de Ferrussac, et collabora à la *Revue encyclopédique* de Jullien. De 1826 à 1829, il fonda et rédigea l'*Industriel* et se mit ensuite lui-même fabricant. En 1831, il organisa une distillerie de fécule, et il donna à la fabrication des alcools un degré de perfection jusqu'alors inconnu.

En 1831, M. Dubrunfaut avait démontré l'existence d'une proportion considérable de sels de potasse et de soude exploitables dans les mélasses. De 1837 à 1843, il établit à Valenciennes une grande usine pour la distillation des alcools de mélasse et des *salins de vinasses*, conformément aux procédés qu'il avait perfectionnés en 1831.

De 1846 à 1851, M. Dubrunfaut fit plusieurs communications à l'Académie des sciences, notamment sur les propriétés optiques des sucres, sur les fermentations alcooliques et lactiques et leur application à l'étude des sucres, sur la saccharimétrie, sur les sucrates insolubles et leur application à la fabrication du sucre cristallisable. C'est à l'année 1849 que remontent les expériences de M. Dubrunfaut sur l'application des sucrates de baryte et de strontiane, de plomb et chaux pour l'extraction du sucre de mélasse. On sait quel parti les Allemands ont su tirer de ces procédés.

Les quatre premières usines où la méthode des sucrates fut appliquée sont des établissements français. L'une de ces usines, celle de Courrière, a continué d'employer les procédés Dubrunfaut. A partir de 1854, M. Dubrunfaut s'occupa plus spécialement du procédé d'épuisement des mélasses basé sur sa « découverte de l'analyse osmotique. » Cette découverte, appliquée aux mélasses, constituait la base d'un mode nouveau d'analyse générale pratiqué à l'aide de l'endosmomètre de Dutrochet. On sait que, d'après M. Dubrunfaut, son mode d'analyse osmotique ne doit pas être confondu avec la dialyse de Graham. Les appareils dits *osmogènes*, propres à l'application industrielle de l'analyse osmotique, furent construits en 1863, sur les données de M. Dubrunfaut. De 1863 à 1867, le procédé de l'osmose s'introduisit progressivement dans la fabrication du sucre.

M. Dubrunfaut a réuni en volumes les divers articles qu'il a écrits tant sur le sucre que sur l'osmose. Ils sont aujourd'hui épuisés. Il travaillait à un autre volume et nous avons en main les premières feuilles de cet ouvrage. Nous ne savons s'il a paru.

M. Georges Dureau cite encore beaucoup de travaux accomplis par ce laborieux savant et il se demande comment il n'est pas mort membre de l'Académie des sciences? M. Dubrunfaut se croyait trop engagé dans l'industrie pour se présenter à l'Académie, entre autres lorsque Payen fut nommé dans la section de l'Agriculture. Il se présenta une fois à la mort de M. Rayer et eut pour concurrent M. Bouley, dont la spécialité répondait parfaitement à celle du défunt. Il ne fut pas nommé et ne voulut pas se représenter à la mort de Payen, qui n'était cependant que sa doublure et qu'il aurait dû précéder au fauteuil académique. M. Dubrunfaut était officier de la Légion d'honneur.

La mort si inattendue de M. Dubrunfaut est une grande perte pour l'industrie et pour notre part nous le regrettons sincèrement. Il avait demandé dans son testament le convoi des pauvres, mais il ajoutait que les 5,000 francs que sa fortune permettait à ses héritiers d'employer à ses funérailles fussent donnés aux pauvres, ce qui a été fidèlement exécuté. Un avis distribué aux assistants relatait ce passage de son testament que l'on ne peut qu'approuver et qui devrait avoir des imitateurs.

---

(1) Voir à ce sujet un article assez violent, publié en novembre 1879, page 1194 de notre *Moniteur scientifique*. Tout dernièrement M. Dubrunfaut aurait pris un brevet pour la préparation en grand de la maltine.

D[r] Q.

P.-S. — L'abbé Moigno, toujours indiscret, termine les quelques mots qu'il consacre aux mérites de notre regretté savant par ces lignes : « Pourquoi faut-il que je n'aie pas réussi à le rendre chrétien et à lui fairé partager ma foi, comme je partageais son affection sincère. »

En effet, M. Dubrunfaut nous a dit bien souvent : « Il y a une chose que l'abbé Moigno ne me fera jamais avaler, c'est son eau de Lourdes et les actions de son journal *les Mondes*.

Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE GERMER-BAILLIÈRE ET COMP., 108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

Étude sur le goître enflammé et sur le goître suppuré; par le docteur LARDILLEY, ancien avocat à la Cour d'appel de Paris. — 1 vol. in-8°, de 63 pages. — Prix : 2 fr. 50.

Effets et mode d'action du séjour dans l'air comprimé, dans le traitement de l'anémie et de l'obésité; par LOUIS ROUXEL, docteur-médecin. — Brochure in-8°, de 48 pages.

Étude sur les prairies, contenant la statique chimique de la production du foin et des indications pratiques nouvelles pour la création, l'entretien, la régénération et la mise en culture des prairies; brochure grand in-8°, de 48 pages; par H. JOULIE, pharmacien en chef de la maison municipale dite *Dubois*. — Chez l'auteur, rue du Faubourg-Saint-Denis, 181.

LIBRAIRIE OCTAVE DOIN, 8, PLACE DE L'ODÉON, PARIS

Manuel de zootomie, guide pratique pour la dissection des animaux vertébrés et invertébrés à l'usage des étudiants en médecine, des élèves des Écoles vétérinaires et des élèves qui préparent la licence ès sciences naturelles, par August MOJSISOVICS Edlen VON MOJSVAR, privat-docent de zoologie et d'anatomie comparée à l'Université de Graz, traduit de l'allemand et annoté par J.-L. DE LANESSAN, professeur agrégé d'histoire naturelle, chargé du cours de zoologie à la Faculté de médecine de Paris. 1 vol. in-8°, avec 128 figures dans le texte. PRIX : 9 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

22491 · PARIS — Typographie de Ves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

JOURNAL MENSUEL

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

480e Livraison. DÉCEMBRE Année 1881

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'Étranger de vouloir bien renouveler très-promptement leur abonnement pour l'année 1882, le numéro de janvier devant paraître le 1er janvier exactement.

Dr QUESNEVILLE.

Paris, le 1er décembre 1881.

SOMMAIRE

LES PRODUITS DE L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DE LA GUTTA-PERCHA

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1878

I

CAOUTCHOUC

L'industrie du caoutchouc, qui a reçu en Europe et en Amérique un si grand développement, prend son origine dans le produit d'un arbre qui croît dans les pays chauds, et particulièrement dans l'Amérique méridionale. On s'accorde à dire que c'est au célèbre La Condamine, en 1736, que l'on doit la connaissance scientifique de cette plante. Il accompagnait les savants chargés de mesurer un degré du méridien dans l'Amérique du Sud, et adressa une Notice sur le caoutchouc à l'Académie française.

L'importance qu'a prise dans les vingt dernières années l'emploi du caoutchouc a eu pour effet de provoquer, dans tous les pays ayant à peu près la même latitude, les recherches des explorateurs, et, dans un grand nombre de contrées équatoriales, on a trouvé, sinon la même plante, du moins des plantes ayant avec elle des analogies qui ont permis d'en tirer parti dans des conditions semblables; c'est ainsi que l'on exploite les arbres à caoutchouc en Californie, à Madagascar, à Java, au Gabon, à Assam, etc. L'arbre qui produit le caoutchouc dans la Guyane était connu des naturels du pays sous le nom de *Siphonia cahucha*, et, comme c'est un des premiers endroits où le suc qui en découle a été recueilli, la seconde partie de ce nom est devenue, par une légère corruption, le nom générique du produit lui-même, nom qui s'est conservé jusqu'à nos jours. Les principales espèces d'arbres à caoutchouc sont les suivantes :

1° Le *Siphonia elastica*, arbre de 15 à 20 mètres de haut, de 50 à 60 centimètres de diamètre; ses feuilles sont petites et oblongues, d'un vert foncé; ses fleurs sont verdâtres, clair-semées sur des tiges grêles; ses fruits, de la grosseur d'une noix, contiennent une certaine quantité de graines semblables à un haricot, mais couvertes de taches comme celles des ricins.

2° Le *Ficus elastica*. C'est l'espèce qui est cultivée en si grande quantité dans nos serres. Dans son pays d'origine, il se présente comme un arbre de 20 a 25 mètres de hauteur et de 50 à 60 centimètres de diamètre. Ses feuilles sont grandes, oblongues, acuminées, luisantes et d'un vert sombre; avant leur développement, elles sont enveloppées d'une stipule rose, qui se détache lorsque la feuille, d'abord roulée en cornet, se déroule pour prendre sa forme normale; le fruit a la forme d'une figue et contient des graines ressemblant à une olive.

3° L'*Urceola elastica*. C'est une liane de la grosseur du bras, qui court sur la terre à de grandes distances, s'accrochant aux arbres qu'elle rencontre et s'élevant jusqu'à leur sommet. Ses feuilles sont rares, petites, de couleur vert grisâtre; le fruit a la forme d'une poire à enveloppe rugueuse et contient une grande quantité de graines.

Des tentatives de plantations ont été faites dans quelques pays chauds plus voisins de l'Europe que les pays de production naturelle. L'Égypte a reçu des plants de *Ficus elastica*, qui y ont pris racine et s'y sont développés, quoique avec une certaine lenteur. Le jardin d'essai d'Alger contient de très-beaux spécimens de cet arbre; mais, faute d'une température assez élevée, les récoltes obtenues n'ont pas paru assez importantes pour présenter un caractère commercial intéressant; pour ce motif, pour ceux provenant des soins à donner à ces plantations, dans ces pays où la culture a tout avantage à utiliser la terre à des produits plus importants, ces essais d'acclimatation sont restés sans résultats.

Quel que soit le pays où l'arbre à caoutchouc est mis en exploitation, le principe de

cette exploitation est le même. Cette plante renferme un suc particulier, qui circule avec grande abondance aux époques de la sève et qui s'écoule de l'arbre sous forme d'une matière laiteuse lorsqu'on fait une incision à l'écorce.

Ce lait renferme une partie liquide fermentescible, qui disparaît par une évaporation de quelques heures lorsque la couche est mince, et il reste une substance blanchâtre, agglutinée, collante, qui se sèche peu à peu et cesse d'être adhésive : c'est le caoutchouc.

Les premiers Indiens qui ont récolté cette matière pour en obtenir quelques ustensiles à leur usage, ayant constaté les caractères que l'on vient d'indiquer, procédèrent à la récolte de la façon suivante : tantôt ils coupaient entièrement l'arbre, tantôt ils se contentaient de l'inciser, et recueillaient le lait dans un récipient ; puis, ayant préparé avec de la terre glaise des moules piriformes, ils trempaient ces objets dans le lait recueilli ; une couche mince adhérait au moule ; ils faisaient sécher cette couche soit à l'air, soit, pour activer l'opération, à la fumée d'un feu allumé près de l'arbre ; la partie liquide était évaporée, et avant que ce qui restait fût tout à fait sec, ils trempaient une seconde fois le tout dans le lait recueilli, opéraient sur cette seconde couche comme sur la première, puis de même sur les couches suivantes, et, après un nombre assez considérable d'immersions, laissaient définitivement se sécher l'objet obtenu ; le goulot de la poire donnait passage à la terre qui avait formé le noyau de cette sorte de fruit, et, en résumé, on avait un objet dont les parois avaient une épaisseur de 1 centimètre environ, et qui constituait le caoutchouc tel qu'il était envoyé en Europe à titre de curiosité et comme spécimen de l'industrie des Indiens, qui employaient ces espèces de poires creuses à contenir de l'eau, ou qui en garnissaient les extrémités des baguettes avec lesquelles ils frappaient les tambourins aux sons desquels ils exécutaient leurs danses.

Ce sont ces mêmes principes qui servent à recueillir le caoutchouc aujourd'hui, c'est-à-dire la formation de couches minces successives dont chacune est soumise à l'évaporation. Mais le moyen d'obtenir ce résultat a subi les modifications qu'y ont apportées l'expérience et les indications de l'industrie. Les moules intérieurs en terre ont disparu presque partout et sont remplacés par des sortes de planchettes. Le caoutchouc déposé sur leurs faces prend la forme d'un sac, qui, fendu sur les quatre côtés, produit deux *plaques*, au lieu des *poires*, si peu convenables pour les préparations que doit subir cette matière dans l'usine. Dans plusieurs lieux de production, ce sont de longs fils que l'on obtient, puis que l'on enroule plus ou moins régulièrement sur eux-mêmes pour en former des boules informes. Ces fils ou lanières sont quelquefois rapprochés sans aucune précaution et réunis en une sorte de *paquet*, qui est lui-même enveloppé d'une feuille de caoutchouc, mince et régulière.

Néanmoins, dans plusieurs pays, la récolte est simplifiée et le principe des couches successives et séchées l'une avant l'autre n'est pas observé ; avant que l'évaporation ait entièrement chassé la partie liquide, le magma formé du lait recueilli est imparfaitement séché et réuni en masse de formes diverses, qui trahissent une sorte de pétrissage grossier fait à la main, et livré ainsi au commerce ; on y retrouve, dans l'intérieur, conservé par l'imperméabilité de la surface, une partie du liquide non coagulable, et qui, alors qu'on a fendu l'enveloppe et pressé la masse, s'échappe en répandant une odeur fétide. Les propriétés essentielles de cette matière ainsi obtenue sont loin d'être aussi nettes et aussi intenses qu'elles le sont dans du caoutchouc recueilli d'une façon normale, et ces produits ont une valeur commerciale bien inférieure. On ne saurait cependant affirmer que le mode de récolte soit la seule cause de l'infériorité des produits, et il est bien naturel d'admettre que ces plantes, venues dans des lieux très-éloignés les uns des autres, quoique procédant d'une origine commune, ont acquis des propriétés plus ou moins modifiées par les terrains et les climats où on les trouve.

Les moyens que l'on vient d'indiquer pour obtenir le caoutchouc brut ont permis de pratiquer sur cette matière des fraudes nombreuses, que sollicitaient les prix de plus en plus élevés que les naturels obtenaient sur leurs marchés.

C'est ainsi qu'au lieu de laisser sécher les couches successives, à l'abri des impuretés

qui pouvaient accidentellement s'y attacher, on a volontairement saupoudré chacune de ces couches de sable fin, qui, recouvert par la couche suivante, demeurait inaperçu et augmentait notablement le poids de la poire ou de la feuille de caoutchouc.

Cette falsification de la matière a une grande importance, car non-seulement elle fausse les bases de la transaction à laquelle elle donne lieu en exagérant le poids de la marchandise utilisable, mais elle présente l'inconvénient, beaucoup plus grave, de la rendre infiniment plus difficile à travailler. En effet, la première opération à laquelle le caoutchouc est soumis dans l'usine consiste en une épuration absolue de la matière, qui est divisée mécaniquement en parcelles aussi ténues que possible, et l'on comprend combien l'interposition de ce sable rend cette opération difficile, en même temps qu'elle amène une usure rapide des appareils, couteaux ou cylindres, chargés d'obtenir cette division. Il faut reconnaître que cette falsification disparaît de jour en jour ; la défaveur et la dépréciation qui s'attachaient aux produits fraudés ont engagé les producteurs à y renoncer, et généralement le caoutchouc des diverses provenances arrive sur les marchés d'Europe souillé seulement des impuretés qui tiennent au mode de recueillement de cette matière et au plus ou moins de soin qui y a été apporté.

Quelque primitif que soit le procédé au moyen duquel le caoutchouc est obtenu, ce procédé a survécu, comme principe, à tous les essais qui ont été tentés en vue de perfectionnements. Il semblait que le mode de recueillement par couches successives dont chacune était l'objet d'une dessiccation, aurait pu être utilement remplacé par un procédé qui aurait consisté à recevoir le lait s'écoulant de l'arbre dans des vaisseaux d'une certaine capacité, tenus à l'abri de tous les accidents qui pouvaient amener l'introduction dans la masse de corps étrangers. Des tentatives intéressantes ont été faites dans ce sens, et il est arrivé en Europe des bouteilles de lait de caoutchouc absolument pur et blanc ; malheureusement, ce résultat n'a eu qu'un intérêt scientifique et n'a pu recevoir de développement commercial. Cela tient à ce que, pour corriger le mauvais effet de la partie du lait de caoutchouc qui n'est pas coagulable et qui est très-fermentescible, il a fallu, dans ces essais, ajouter à ce lait des agents chimiques de nature à empêcher cette fermentation et dont le prix élevé rendait cette opération trop dispendieuse. De sorte que, jusqu'à présent, on peut considérer que la manière de recueillir le caoutchouc, imaginée par les peuplades sauvages chez lesquelles on a trouvé cette matière pour la première fois, est restée le dernier mot de cette opération, sauf les petits perfectionnements matériels et les soins qui l'ont modifiée, non dans son principe, mais dans son exécution.

Les propriétés si curieuses du caoutchouc ont attiré sur cette matière, depuis plus de quarante ans, l'attention des savants les plus distingués. Ils l'ont étudié, au point de vue scientifique, d'une manière complète ; ils ont reconnu que c'est un carbure d'hydrogène ; que, soumis à la distillation, il se transforme en divers hydrogènes carbonés, de volatilités différentes, et dont certains peuvent être amenés par le refroidissement à l'état de cristallisation. Ils ont étudié avec la plus grande précision les conditions dans lesquelles le caoutchouc se dissout ou se ramollit dans les différentes essences et les huiles, propriétés que l'industrie avait déjà reconnues et utilisées. Ils ont aussi, à l'époque de la découverte de la vulcanisation du caoutchouc, sur laquelle on reviendra dans un instant, constaté les éléments de cette combinaison chimique, si importante et due au hasard et à l'intelligente observation d'un industriel américain. Dumas, le célèbre chimiste, a été en France celui qui a le premier étudié scientifiquement cette matière ; il s'y est fortement intéressé, et les encouragements qu'il a donnés aux premiers fabricants français, les conseils théoriques qu'il leur a prodigués, ont eu une grande influence sur le rapide développement qu'a pris cette industrie. Balard, dont le nom est universellement connu, a ajouté aux études déjà faites celles résultant d'un savant et consciencieux examen. Comme Dumas, il a aidé et encouragé les fabricants français de tout son pouvoir. De nos jours, M. Aimé Girard, le savant professeur du Conservatoire des arts et métiers, a étudié avec intérêt divers corps formant partie intégrante du caoutchouc, et notamment certaines matières extraites du liquide non coagulé que l'on trouve dans le

caoutchouc brut arrivant du Gabon et de l'île de Madagascar. Ces études, la sollicitude qu'elles témoignent de la part des savants envers cet intéressant produit, sont d'un puissant secours pour le développement d'une industrie qui, bien que peu ancienne, a déjà rendu de grands services et est appelée à en rendre encore de nouveaux.

En 1736, époque où le caoutchouc a été connu en Europe, jusqu'en 1823, cette substance n'a figuré que dans les collections des produits exotiques, et sans qu'elle ait reçu d'autre utilisation que l'emploi qui en était fait pour effacer sur le papier les traces du crayon, ou celui qui consistait à découper en fils grossiers, au moyen de ciseaux, les poires qui arrivaient accidentellement d'Amérique; ces fils, pelotés sur eux-mêmes, formaient des balles que les écoliers préféraient à toutes autres à cause de leur faculté de rebondir sur les murs contre lesquels elles étaient projetées.

C'est en 1823 (1) qu'en Angleterre fut faite la première application industrielle du caoutchouc ; on y avait remarqué que cette matière, immergée pendant un certain temps dans le liquide extrait des résidus de la fabrication du gaz d'éclairage et connu sous le nom de *naphte*, s'y ramollissait au point de s'y dissoudre pour ainsi dire; qu'en cet état on pouvait l'étaler en couches minces, puis que l'évaporation du naphte laissait le caoutchouc dans son état primitif, et qu'il résultait de cette opération une pellicule absolument imperméable à l'air et à l'eau. Utilisant ces observations, on appliqua cette pâte de caoutchouc sur une étoffe, aussi uniformément que possible; une seconde étoffe fut appliquée du côté où se trouvait le caoutchouc et y resta fixée par suite de la propriété adhésive de la matière ; de sorte que l'ensemble forma un tissu double, dans l'intérieur duquel était une couche mince de caoutchouc, qui rendait cette étoffe impéntrable à la pluie : les vêtements imperméables étaient inventés.

Cette industrie fut importée en France en 1827, et elle se développa concurremment dans les deux pays. Presque en même temps que l'on faisait des tissus imperméables dont on confectionnait des vêtements pour préserver de la pluie, on imaginait d'enfermer dans des sacs de formes diverses, faits d'une manière analogue et pourvus d'une seule ouverture, fermée par un bouchon, un volume d'air qui y était introduit par l'insufflation et qui, ne pouvant s'échapper, formait un coussin extrêmement moelleux.

Il n'entre point dans le plan de cette courte notice de faire connaître en détail les perfectionnements successifs qu'ont reçus les branches de l'industrie du caoutchouc ; on se borne donc à dire, au sujet des tissus imperméables, que successivement on passa des tissus lourds et grossiers de l'origine à des tissus de plus en plus souples et légers, puis qu'on trouva moyen de supprimer l'un des deux tissus en ôtant au caoutchouc, devenu apparent, son adhésivité naturelle, et que de perfectionnement en perfectionnement on l'amena au point où ce genre de produit est aujourd'hui parvenu.

C'est en 1829 (2) et en France que fut appliquée d'abord la propriété qu'a le caoutchouc d'être extensible et de revenir à sa dimension première quand l'effort de traction qu'il a subi vient à cesser : ce que l'on appelle l'élasticité du caoutchouc.

Les poires arrivant d'Amérique, fendues de façon à former deux palets, puis ces palets découpés en spirale de façon à former un ruban, enfin ces rubans fendus longitudinalement ont donné des fils ; ces fils, recouverts par une sorte de tresse faite en filaments de coton enchevêtrés d'une manière régulière, ont formé la chaîne d'un tissu de quelques centimètres de largeur, dont un fil de coton faisait la trame : ainsi étaient obtenues des bandes qui empruntaient aux fils de caoutchouc qui en formaient l'âme l'élasticité convenable pour les rendre propres à certains usages ; c'est l'origine des bretelles, jarretières, ceintures, etc., dont l'extensibilité se prête si utilement aux mouvements du corps.

Là aussi de nombreux perfectionnements ont amené ce genre de produits à une perfection très-grande, sans altérer le principe qui les rend utiles. De France, la fabrication des tissus élastiques passa rapidement en Autriche et en Angleterre, puis un peu plus tard aux États-Unis.

(1) Patente 1823, Macintosh (de Glascow).

(1) Brevet Guibal et Rattier, 10 octobre 1829 (délivré le 30 mars 1830).

Pendant la période qui s'est écoulée de 1830 à 1843, le caoutchouc vit se développer principalement les deux branches d'industries dont on vient de parler, auxquelles se joignirent les applications qui en furent faites, à raison de son imperméabilité, à la confection de tuyaux, de quelques objets employés en médecine et aussi de certains organes mécaniques, tels que rondelles propres à amortir les chocs, ressorts pour rappeler les pièces mobiles dans les machines; l'adhésivité qui lui est propre et qui permet de coller ensemble deux ou plusieurs tissus donna naissance aux courroies de machines, en remplacement du cuir employé à cet usage.

En automne 1842, l'ingéniosité des fabricants, qui dans presque tous les pays travaillaient le caoutchouc, multiplia les applications qu'on pouvait en faire, et le nombre en était déjà très-grand, et la nomenclature en serait étendue. Néanmoins, il y avait attaché à l'emploi de ces produits un inconvénient grave qui devait en restreindre l'usage. Le caoutchouc, soumis longtemps à une température un peu élevée (30 à 40 degrés), devient extrêmement mou, même gluant, subit une sorte de fusion lente qui détruit peu à peu sa cohésivité et lui fait perdre ses deux propriétés essentielles : l'imperméabilité et l'élasticité. D'autre part, un froid soutenu pendant quelques jours à une température voisine de 0 degré le rend dur, même cassant, et, par cette circonstance, il perd encore ses propriétés utilisables. Ces conditions de température se rencontrant fréquemment dans les cas où l'on fait usage de cette matière, il en résultait que le champ d'applications utiles qui pouvaient en être faites était tellement restreint, que le caoutchouc était fatalement condamné à ne servir avec profit que dans des conditions très-limitées.

C'est à cette époque (1842) que fut faite en Amérique la découverte si curieuse et si féconde de la *vulcanisation* et que se trouvèrent reculées les limites dont nous venons de parler ; dès lors, le caoutchouc a cessé d'être raide et cassant à basse température, mou et collant à une température élevée ; son élasticité se trouva même augmentée ; les applications de cette matière prirent une nouvelle extension, en même temps que celles qui avaient été déjà imaginées recevaient une consécration par l'excellence de la qualité des produits vulcanisés.

Un Américain qui se livrait depuis longtemps à la fabrication du caoutchouc, cherchant à corriger l'adhésivité de cette substance en y incorporant des matières réduites en poudre, essayait à ce sujet l'action de la fleur de soufre, dont le prix peu élevé l'avait tenté à ce point de vue. Ayant accidentellement élevé fortement la température du mélange de soufre et de caoutchouc, il fut frappé de l'effet produit par cette exposition à la chaleur : le soufre avait en partie disparu, et le caoutchouc avait acquis une résistance beaucoup plus énergique aux efforts faits pour l'allonger et le comprimer. Cette première modification dans l'élasticité de la matière était déjà d'un grand intérêt ; mais elle prit une bien autre importance quand, ayant voulu soumettre cette matière transformée aux épreuves propres à faire apprécier ce qu'avaient pu devenir les autres propriétés du caoutchouc, il constata que ce traitement rendait la matière presque inattaquable par les dissolvants ordinairement employés, que l'exposition à une température de 100 degrés était sans influence sur elle, non plus qu'un séjour prolongé dans un milieu maintenu à une très-basse température. Là où d'autres n'auraient vu qu'une modification accidentelle et peu intéressante de la substance qu'il étudiait, ce fabricant devina ce que ce changement avait de fécond pour l'avenir des produits tirés du caoutchouc.

Une découverte aussi importante (1), arrivant à point nommé pour une industrie qui subissait un temps d'arrêt dans ses développements, précisément à raison des imperfections que cette découverte permettait de corriger, parvint rapidement en Angleterre et en France (2), et dans ces deux pays elle trouva les principaux fabricants tout préparés,

---

(1) Goodyear, inventeur (New-York), commencement de 1843.

(2) Hancock, patente anglaise, 21 novembre 1843. — Newton, Rattier et Guibal, cessionnaires, brevet français, 16 avril 1844.

par leurs études antérieures, à en faire les nombreuses applications qu'elle comportait.

Cette modification du caoutchouc fut, dès son origine, l'objet des études les plus suivies, et il fut constaté qu'il y avait dans l'exposition du mélange de caoutchouc et de soufre, à une température de 130 à 135 degrés, une réaction chimique entre ces deux corps, que 100 parties de caoutchouc s'unissaient à deux parties de soufre, et que de cette combinaison résultait un corps en quelque sorte nouveau, puisque, comparé au caoutchouc naturel, il cessait d'être soluble dans les essences, qu'il était insensible à l'action de la température dans des limites s'étendant de 20 à 100 degrés, et que son élasticité se trouvait notablement augmentée et devenait permanente dans ces limites de chaleur.

Le nom que l'inventeur a donné à cette modification du caoutchouc a été emprunté, sans nul doute, à l'idée des matières sulfureuses en ignition qui s'échappent des *volcans*, et le mot américain *volcano* a formé la base de l'adjectif qui sert à désigner universellement le caoutchouc transformé : *volcanisé* est devenu par corruption *vulcanisé*.

Les recherches les plus nombreuses ont été faites sur les moyens propres à obtenir la combinaison du caoutchouc et du soufre pour en former le caoutchouc vulcanisé. Tandis que l'inventeur se bornait à mélanger mécaniquement les deux substances en proportions convenables, un fabricant anglais (1) imagina d'immerger le caoutchouc dans du soufre en fusion ; la dilatation des pores du caoutchouc ainsi échauffé permet au soufre liquide de s'y introduire, de s'y incorporer, et, la chaleur aidant, la vulcanisation se produit. Ce procédé, qui tout naturellement ne peut recevoir d'application que pour des objets où le caoutchouc a une faible épaisseur, a continué à être employé dans de semblables circonstances et alors que cette matière n'est point associée à d'autres substances que le soufre fondu pourrait détruire.

Un autre procédé, imaginé un peu plus tard, consiste en une immersion du caoutchouc dans un mélange de sulfure de carbone et de chlorure de soufre; le premier de ces liquides, agissant sur le caoutchouc, met en dissolution la partie qu'il baigne, et le chlorure de soufre, réactif peu fixe, peut s'introduire dans cette partie ramollie, et là, s'y décomposant, abandonne une partie de son soufre au caoutchouc, qui se combine avec ce corps à la faveur de l'élévation de température résultant de cette réaction chimique (2). Ce procédé, légèrement modifié dans son application, est mis en usage dans quelques cas particuliers de la fabrication du caoutchouc vulcanisé.

Certains corps, notablement le sulfure d'antimoine, contiennent une notable quantité de soufre libre; dès lors, on imagina d'incorporer au caoutchouc, non plus du soufre pur, mais bien du sulfure d'antimoine, en proportion déterminée : c'est une manière déguisée d'y introduire du soufre, et par ce moyen encore on obtient, en chauffant ce mélange, du caoutchouc vulcanisé, moyen qui, dans certains cas, reçoit une application utile (3).

Quel que soit celui de ces procédés dont on fait usage, on ne saurait méconnaître qu'il n'est que l'application plus ou moins bien appropriée du principe essentiel inventé en Amérique et qui consiste en un mélange du soufre et du caoutchouc élevé à une certaine température.

Débarrassée des inconvénients qui existaient avant la découverte de la vulcanisation dans les applications nombreuses du caoutchouc, l'industrie a pris un essor considérable ; les produits qu'elle offre aux consommateurs de tous genres, ayant acquis des qualités durables, ont été de plus en plus appréciés, et cette fixité obtenue dans l'élasticité de la matière fabriquée lui a créé de nouveaux débouchés.

Chaque jour, en quelque sorte, voit naître de nouvelles inventions qui ont le caoutchouc vulcanisé pour base, et l'on ne saurait fixer de limite aux services de tous genres que cette matière est appelée à rendre.

---

(1) Hancock.

(2) Parks (patente anglaise du 25 mars 1846).

(3) Hancock (patente anglaise du 16 août 1847).

Le caoutchouc vulcanisé a servi de point de départ à de nouveaux produits semblables au bois et à la corne, et qui constituent la fabrication du caoutchouc durci.

En exagérant accidentellement l'opération de la vulcanisation, soit en mélangeant beaucoup plus de soufre que le caoutchouc ne peut en retenir chimiquement combiné, soit en élevant ou prolongeant outre mesure la chaleur appliquée au mélange, on observa que le caoutchouc devenait dur et acquérait la rigidité du bois.

Ce qui était une opération mal faite, au point de vue de la vulcanisation normale, devint l'origine du durcissement du caoutchouc. On obtint de cette façon, et après de nombreux essais, une matière tout à fait assimilable, quant aux emplois dont elle est susceptible, à l'écaille ou à la corne, et dès 1851 de nombreuses applications du caoutchouc durci prirent naissance (1); un certain nombre d'entre elles donnent lieu actuellement à une fabrication régulière et considérable; les peignes, les boutons, la bijouterie noire fabriqués en caoutchouc durci trouvent en Angleterre, en Allemagne et en France des débouchés importants.

A titre de renseignement statistique pouvant donner une idée de l'accroissement successif qu'a reçu l'industrie du caoutchouc, les chiffres suivants sont intéressants.

Paris et ses environs ont eu aux époques suivantes le nombre de fabricants d'articles de caoutchouc indiqué par ce tableau :

1828	1
1840	12
1849	30
1860	45
1875	160 (2)

Telle est, esquissée à grands traits, l'histoire de l'industrie du caoutchouc. Quand on songe à la rapidité de son développement, aux transformations si intéressantes qu'elle a déjà subies pendant sa courte existence, il est naturel de penser qu'elle est appelée à un avenir encore plus considérable, si la source n'en est point tarie par suite de l'épuisement des forêts où le caoutchouc prend naissance; il est en effet constaté, par les rapports les plus authentiques, que l'arbre à caoutchouc, qui n'existe que dans les pays peu civilisés, est exploité avec barbarie; que la hache coupe plus souvent l'arbre au pied qu'elle n'incise l'écorce du tronc, effet irréfléchi de la cupidité des naturels, qui, en un instant, obtiennent une récolte abondante de l'arbre qu'ils tuent, alors que, mieux inspirés, ils pourraient avoir une moisson moins considérable, mais se renouvelant périodiquement pendant toute la vie de la plante.

Les exhortations et les conseils du commerce civilisé amèneront-ils une modification à cet état de choses? Il faut l'espérer sans beaucoup y croire, et compter surtout sur l'importance encore considérable des forêts où se trouve l'arbre à caoutchouc.

II

GUTTA-PERCHA

La *gutta-percha* éveilla l'attention des industriels anglais en 1843. Le docteur Montgommery apporta à cette époque une certaine quantité de cette matière et des spécimens des objets qu'on en confectionnait à Singapore, où il venait de passer plusieurs années. Ce n'était pas la première fois que l'on avait vu en Angleterre cette substance et les articles qu'on pouvait en tirer; mais jusqu'à ce moment l'industrie ne s'en était pas emparée, et ils n'avaient été considérés que comme objets de curiosité.

---

(1) 31 mai 1851 (Morey, brevet français).

(2) Enquêtes industrielles faites par la chambre de commerce, modifiées par l'adjonction des fabricants existant dans la grande banlieue de Paris.

Certains points de similitude avec le caoutchouc, qui s'employait déjà industriellement d'une manière importante, mirent sur la trace des usages qu'on pouvait en obtenir.

Cette matière, qui a l'aspect d'un morceau d'écorce, s'obtient, comme le caoutchouc, en incisant certains arbres de haute taille qui croissent en grande quantité dans la Chine et la Malaisie et qui portent le nom d'*Isonandra-gutta*; les entailles laissent couler une matière visqueuse qui ne tarde pas à se coaguler et à durcir. Ce qui constitue sa propriété distinctive, c'est la faculté qu'elle acquiert de devenir malléable comme du mastic à la température de 50 degrés centigrades, et de reprendre par le refroidissement sa dureté primitive. Elle a sensiblement la même composition chimique que le caoutchouc, mais elle diffère de ce dernier par un manque complet d'élasticité; flexible lorsque ses dimensions ne sont point considérables, comme l'est une branche d'arbre de petite dimension, elle ne revient point sur elle-même lorsqu'elle a subi un étirage.

Elle se ramollit dans les mêmes agents que le caoutchouc, et la pâte qui en résulte produit, lorsqu'elle a été étendue en une couche mince et après l'évaporation du dissolvant, une pellicule absolument imperméable, et qui isole, au point de vue de l'électricité, le corps qui en est enduit.

L'apparition industrielle de ce produit donna immédiatement lieu à une foule d'applications qui firent croire, au premier moment, que le caoutchouc se trouvait détrôné, pour le plus grand nombre de ses emplois, à raison de la facilité beaucoup plus grande qu'offrait la manipulation de la gutta-percha comparée à celle du caoutchouc.

Les tissus enduits de gutta-percha, employés comme vêtements, les chaussures, les tuyaux, les courroies faites en cette matière parurent d'abord devoir l'emporter sur les articles semblables faits au moyen du caoutchouc et déjà très-répandus en France et en Angleterre. Des maisons importantes se créèrent pour cette fabrication; mais l'illusion ne fut pas de longue durée, et le caractère particulier de la gutta-percha, sur lequel on fondait les espérances de succès, sa malléabilité à une température peu élevée, furent la cause de l'insuccès relatif de cette nouvelle industrie. En effet, les divers usages auxquels on appliqua cette substance ne purent s'accommoder de cette sorte de fusion à une température relativement basse. L'exposition accidentelle devant un foyer des chaussures en gutta-percha, l'influence d'un soleil ardent sur les tuyaux, le frottement des courroies mises en action, amenèrent facilement ce ramollissement qui mettait hors d'usage ces divers objets.

Il fallut abandonner ces emplois, sauf pour certains cas particuliers où la rigidité de la gutta-percha, son inextensibilité, la rendent préférable au caoutchouc, avec lequel elle a la propriété commune d'être inaltérable à un grand nombre d'agents chimiques.

Ayant donné de grandes espérances dès sa naissance, elle se trouvait presque de suite reléguée à un plan inférieur, et serait devenue une ressource peu intéressante pour l'industrie si son pouvoir isolateur d'électricité ne lui avait donné une immense importance pour la confection des câbles sous-marins et des conduites d'électricité placées en terre.

En dehors de cette application spéciale et de l'emploi des quantités énormes qui en résultent, la gutta-percha ne sert aujourd'hui qu'à la confection de pompes, de tuyaux, de feuilles, de vases et d'appareils divers employés au lieu d'objets semblables faits en bois, en verre ou en poterie, à l'usage des fabriques de produits chimiques, des ateliers de photographie; il faut y joindre les courroies, les cordes, les galets de filature, les feuilles très-minces pour chapellerie qui n'ont qu'un développement industriel peu considérable quoique étant d'une utilité réelle. Il suffit, néanmoins, que la gutta-percha ait permis de joindre les deux mondes par l'électricité pour que cette matière puisse être considérée comme une des conquêtes les plus importantes de l'industrie moderne.

On ne saurait passer sous silence une variété de gutta-percha connue depuis quinze ans environ sous le nom de *Balata*, qui se recueille d'une manière analogue à la gutta-percha de l'*Achas-Balata*, arbre de haute venue qui croît dans les Antilles et dans l'Amérique centrale. Cette substance, qui jouit des mêmes propriétés que la gutta-percha, nécessite, pour être ramollie, une température plus élevée que cette dernière, et doit lui

être, pour ce motif, préférée pour la plupart de ses emplois. Le *Balata* n'est parvenu encore en Europe que comme échantillon, et offre ce réel intérêt qu'on le trouve dans les colonies françaises, pour lesquelles on peut espérer le voir devenir un jour une source de prospérité commerciale.

PRODUITS EXPOSÉS

L'industrie du caoutchouc a offert au jury de la classe 47 un réel intérêt. Si, pendant les dix dernières années, il ne s'y est pas fait de ces découvertes auxquelles le monde industriel avait été habitué dans les années qui ont précédé cette période, ce jury a pu constater que le nombre des applications du caoutchouc s'était accru et que les procédés de fabrication, que démontre la perfection des produits, s'étaient notablement améliorés; en même temps, les prix des différents articles, sensiblement diminués, indiquent que, par l'effet de la concurrence, ils sont devenus plus abordables pour tous les industriels qui en font usage.

Il n'est presque pas de branche de l'industrie qui ne fasse usage du caoutchouc. Toute machine à vapeur lui emprunte les joints qui ferment les diverses parties de ses appareils; les courroies en caoutchouc sont d'un emploi qui se généralise de plus en plus. Presque toutes les pompes ont leurs clapets façonnés en cette matière; les tuyaux servant aux conduites de liquides ou de gaz trouvent dans le caoutchouc un moyen de donner à ces appareils une solidité jointe à une flexibilité que d'autres matières ne sauraient leur procurer. Aussi a-t-on remarqué, dans l'exposition française notamment, une série de ces tuyaux, commençant aux tubes d'aspiration des pompes d'épuisement les plus considérables et allant jusqu'aux tubes microscopiques qui servent de tiges aux fleurs artificielles.

En examinant avec soin la série de plaques et clapets de condenseurs présentés par la maison Guibal et C^ie^ et par la maison Menier, on se rend compte des services que peuvent rendre des produits aussi homogènes et d'une flexibilité si bien appropriée à cet usage.

Les courroies exposées par MM. Hutchinson et C^ie^ expliquent, par la perfection de leur fabrication, comment, pour ces objets, le cuir a dû céder une large place au caoutchouc; la même perfection se remarque dans les courroies présentées par l'India Rubber Company (de Saint-Pétersbourg) et la maison Guibal et C^ie^.

Les pompes à incendie sont munies, pour la plupart, de tuyaux formés de tissus réunis en plusieurs épaisseurs par du caoutchouc, et ceux qui sont exposés par M. Menier offrent une solidité et une régularité qui justifient la préférence que ces tuyaux obtienent sur ceux en cuir, autrefois les seuls appliqués à ces appareils.

Rien de plus ingénieux que les applications de tubes en caoutchouc faites par MM. Thorillon et Verdier aux manchons des appareils d'arrosage, qui, par leur disposition, évitent les obturations qui résulteraient des brusques mouvements auxquels ces appareils sont forcément exposés.

Le jury a également remarqué, dans les produits exposés par cette maison, les tubes à spirale métallique qui, par une heureuse disposition, sont rendus solidaires d'une manière certaine avec les parois qui forment le tube.

Dans l'exposition de M. Le Renard se trouvent les tuyaux destinés aux pompes d'épuisement du plus grand diamètre, et leur fabrication ne laisse rien à désirer.

Des tuyaux semblables et aussi bien fabriqués se rencontrent dans les expositions de l'India Rubber Company (de Saint-Pétersbourg) et de MM. Guibal et C^ie^.

C'est chez MM. Berguerand, Villiard et Boucley que l'on trouve ces tubes de quelques millimètres de diamètre, employés aujourd'hui dans le commerce des fleurs artificielles ceux que présente M. Boucley offrent une régularité très-remarquable, et ce commerce, des modes, qui a un caractère si parisien, obtient, avec ces petits tubes si parfaits, des résultats d'imitation qui les font s'approcher considérablement de la nature.

Le caoutchouc préparé dans des conditions de dureté déterminée vient corriger ce que le métal a de trop rigide; et, dans cet ordre d'idées, l'application la plus féconde est celle

qui consiste à recouvrir les cylindres destinés aux impressions et aux apprêts d'une enveloppe de caoutchouc convenablement durci. On obtient de cette façon une plus grande finesse dans la reproduction des tissus, et on évite les déchirures que les anciens procédés amenaient fréquemment dans les étoffes soumises à l'impression.

Le problème industriel à résoudre consistait à proportionner la résistance de l'enveloppe en caoutchouc au travail que l'imprimeur veut produire.

Ce problème a été résolu d'une manière complète par MM. Letellier et Verstraet, et ils ont présenté à l'examen du jury des cylindres d'une fabrication tout à fait satisfaisante.

MM. Rattier et C[ie] exposent également un rouleau recouvert de caoutchouc destiné à la compression et à l'écrasement des betteraves à sucre, qui, par ses fortes dimensions, offraient de réelles difficultés de fabrication, très-heureusement surmontées.

Le caoutchouc durci de façon à acquérir la rigidité du métal est une matière qui est précieuse par son inaltérabilité aux divers agents chimiques avec lesquels on la met en contact.

Aussi l'Exposition contient de très-nombreux et très-intéressants spécimens des articles auxquels cette matière peut être appliquée.

L'India Rubber Company (de Persan-Beaumont, France) a présenté divers appareils, et notamment une pompe destinée à l'élévation des acides et des alcalis, qui témoigne de l'excellente fabrication de cette importante maison, où le caoutchouc est traité dans toutes ses applications.

MM. Letellier et Verstraet exposent également des robinets et une pompe en caoutchouc durci d'une fabrication sans défaut.

M. Menier emploie cette matière, qu'il prépare avec une grande perfection, pour remplacer les pierres lithographiques et pour former des cadres ayant le poli de l'ébène.

M. Pavoux en confectionne des instruments de musique, et tel est le fini de sa fabrication, que ces instruments ont des sons d'une pureté et d'un timbre excellents.

On ne saurait faire ici une nomenclature complète des applications industrielles du caoutchouc; mais il suffit d'examiner en détail l'exposition de M. Macintosh (de Manchester) pour y trouver tous les articles que cette industrie comporte, et qui sont façonnés par cette ancienne et importante maison avec la plus grande perfection.

Il en est de même pour l'exposition de l'India Ruber Company (de Saint-Pétersbourg), maison considérable, quoiqu'elle ne date que de peu d'années, qui embrasse aussi la fabrication du caoutchouc dans toutes ses branches.

Le fil de caoutchouc continue à être un article qui donne lieu à un commerce des plus importants; sa fabrication présente les difficultés les plus grandes que l'on puisse rencontrer dans le traitement de cette substance. Pour qu'il soit durable, d'une élasticité bien égale, il doit être préparé avec des soins minutieux; sans parler de la précision mathématique qu'il doit présenter dans ses dimensions, l'opération de la vulcanisation doit être faite avec des précautions infinies : le moindre écart dans l'exposition à la chaleur, la moindre différence dans la quantité de soufre incorporé ont pour résultat de rendre le fil ou trop mou ou trop cassant, et sa durée s'en trouve gravement modifiée.

On se rend compte de l'importance d'avoir un fil sans l'un de ces défauts, lorsqu'on songe qu'il doit faire partie intégrante d'un tissu où il est entouré de soie ou de coton qui élève considérablement le prix de l'article, et que, par suite, si le fil est imparfait ou n'a qu'une trop courte durée, le tissu élastique que l'on a produit devient sans valeur.

Aucune maison ne surpasse la maison Macintosh pour la quantité et la qualité des fils de caoutchouc.

MM. Rattier et C[ie], seuls, luttent avec succès avec M. Macintosh; quoique les moyens de fabrication qu'ils emploient soient essentiellement différents des procédés anglais, ils livrent au commerce des fils d'une perfection absolue.

Le caoutchouc trouve de nombreuses applications aux appareils médicaux. L'India Rubber Company (de Saint-Pétersbourg) en expose une collection très-complète et parfaitement fabriquée; on retrouve ces appareils dans plusieurs expositions françaises, et leur fabrication peut servir de modèle.

Ce genre d'articles emploie pour sa confection une grande quantité de feuilles de caoutchouc non vulcanisé, qui sont l'une des branches importantes de la fabrication de MM. Macintosh et Cie.

L'India Rubber Company (de Persan-Beaumont) expose des feuilles semblables et obtenues par les procédés employés en Angleterre.

Le caoutchouc, utilisé comme enduit destiné à rendre les tissus imperméables à l'air et à l'eau, est représenté à l'Exposition d'une manière qui permet de constater combien cette branche de l'industrie a progressé.

Les tissus les plus divers, depuis la soie la plus mince jusqu'au coton le plus grossier, reçoivent des applications de caoutchouc d'une régularité complète.

Les étoffes, les vêtements qui figurent dans l'exposition de MM. Guibal et Cie offrent un assortiment entier de ce genre d'articles, depuis le tissu le plus léger jusqu'à celui qui, par son aspect et sa solidité, rappelle le cuir.

On retrouve ces dernières étoffes, ainsi que celles qui sont destinées à la confection de vêtements de fatigue, chez MM. Hutchinson et Cie.

Les tissus doubles, où le caoutchouc n'est point apparent et se trouve enfermé entre deux étoffes, existent dans plusieurs expositions de fabricants anglais, et particulièrement chez MM. Macintosh et Cie, les inventeurs de cet article, qu'ils n'ont cessé de produire sur une grande échelle.

L'India Rubber Company (de Saint-Pétersbourg) expose également des tissus et des vêtements parfaitement fabriqués.

Il est un article qui donne lieu à un commerce considérable et qui est présenté par de nombreux fabricants : ce sont les chaussures en caoutchouc, qui forment une branche importante de la production de l'India Rubber Company (de Saint-Pétersbourg).

Celles qu'exposent MM. Hutchinson et Cie, qui fabriquent ces chaussures en grande quantité, sont parfaitement fabriquées et prouvent que, sur ce point, la France n'a rien à envier aux nations étrangères.

Le National Rubber Company (des États-Unis) présente des types de sa fabrication de chaussures qui méritent des éloges.

On profite de l'imperméabilité des tissus enduits de caoutchouc pour en confectionner des vêtements qui protègent les plongeurs ayant à travailler au fond de l'eau. M. Charlot expose ce vêtement, ainsi que les appareils que s'y adaptent; ce fabricant jouit à cet égard d'une réputation que justifient les produits qu'il a soumis à l'examen du jury.

C'est aussi aux étoffes associées au caoutchouc que l'on a recours pour emprisonner l'air et en obtenir des coussins très-élastiques propres à de nombreux usages, tels que ceux que montrent MM. Guibal et Cie.

Une application très-remarquable a été faite de ces tissus par MM. Rattier et Cie pour confectionner le ballon gigantesque qui, pendant toute la durée de l'Exposition, a permis aux curieux de voir Paris du haut des airs.

Le caoutchouc convenablement préparé et enfermé dans un moule exposé à une température que l'on élève fortement vient, en vertu de son élasticité et de sa faculté d'expansion, s'appliquer d'une manière très-exacte aux parois intérieures du moule et y recevoir les formes et les empreintes qu'offre ce moule. Il en sort conservant l'aspect qu'il a pris, et ce genre de fabrication a donné lieu à l'industrie des jouets en caoutchouc.

M. Lejeune a contribué dans une large mesure à créer et développer cette branche de l'industrie parisienne; sa fabrication est parfaite et donne lieu à un commerce très-important.

Le jury a vu avec grand intérêt les progrès que cet industriel a fait faire à ces articles, qui vont dans toute l'Europe consacrer une fois de plus le goût et l'habileté des producteurs parisiens.

Les applications industrielles de la gutta-percha ont vivement intéressé le jury de la classe 47; quoiqu'il n'eût pas à s'occuper de l'emploi qui en est fait pour la télégraphie, les articles propres à divers usages qui lui ont été montrés lui ont permis de constater

que des progrès importants avaient été réalisés dans le traitement de cette substance et dans les applications qui en sont faites.

MM. Rattier et Cie, M. Menier exposent des produits en gutta-percha très-bien établis.

MM. Decourdemanche et Cie présentent des pompes, des vases, des feuilles fabriquées par des moyens perfectionnés qui donnent à ces objets une solidité qui leur faisait défaut autrefois et qui constituent, par conséquent, un mérite réel.

Ces fabricants ont fait, sur la sève de *Balata*, des essais très-intéressants qui font espérer que cette matière pourra devenir prochainement l'objet d'applications utiles.

Les constatations faites par le jury et dont les résultats viennent d'être indiqués prouvent que l'industrie dont il s'agit a figuré dignement au grand concours international de 1878, et que la substance qui ne servait, il y a cinquante ans, qu'à effacer les traces du crayon est devenue, grâce aux efforts des fabricants de tous les pays, la source de produits aussi nombreux qu'utiles.

GUIBAL,
Président de la Chambre de commerce de Paris.

LES VERNIS

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1878

Dans ses rapports officiels, le jury international des précédentes Expositions universelles n'a pas consacré d'études spéciales à l'importante industrie du vernis.

On trouvera donc naturel qu'un fabricant de vernis qui a eu l'honneur de faire partie du jury international de l'Exposition universelle de 1878 vienne apporter quelques considérations pratiques sur ce produit et sur sa fabrication.

Si cette question n'a pas été traitée, c'est sans doute parce que les procédés de fabrication du vernis sont peu connus du monde savant, et aussi parce que, dans nos expositions, on a confondu trop souvent ce produit avec les produits chimiques proprement dits. Nous l'avons vu exposé à côté d'articles n'ayant aucune similitude avec lui, tels que bougies, savons, parfums, colles, produits pharmaceutiques, objets en somme très-connus du public, fort intéressants à examiner et à analyser pour le chimiste, et dont la plupart se prêtent, par leur disposition et par leur forme, à une exhibition gracieuse, originale et qui flatte l'œil. Si le vernis qu'on expose dans des tubes n'est pas aussi favorable à l'agencement symétrique et à l'ornementation d'une vitrine, son usage et son emploi sont cependant d'une importance capitale dans nos industries les plus considérables et les plus diverses : citons, par exemple, les arts, la carrosserie, le bâtiment, etc. Aussi croyons-nous intéressant d'entrer dans quelques détails sur la manière dont il est généralement préparé.

Le vernis se fabrique avec des gommes résineuses liquéfiées à l'aide de l'alcool ou de l'essence de térébenthine. Aussi en distingue-t-on deux catégories : le vernis gras et le vernis à l'alcool.

Les vernis gras se divisent en vernis pour la carrosserie, vernis pour le bâtiment (intérieur et extérieur) et vernis pour l'industrie.

Les vernis à l'alcool sont employés le plus souvent dans les arts, dans l'ébénisterie, et se colorent plus facilement que les autres.

Les procédés et appareils employés dans la fabrication du vernis sont à peu près les mêmes, bien que chacun prétende avoir son secret et avoir porté ses instruments au plus haut degré de perfection.

Les matières premières qu'on emploie varient peu : ce sont les gommes, dont nous parlerons plus loin, les huiles, l'essence ou l'alcool comme dissolvants.

Le choix des gommes a une grande importance dans la composition du vernis, et surtout du vernis gras.

Ce sont les gommes copales qui sont le plus généralement employées ; il existe entre elles un grand nombre de variétés. Leur valeur et leur qualité se distinguent par leur dureté et par leur transparence; aussi les divise-t-on en gommes dures, demi-dures et tendres.

La plus belle et la plus dure est importée de Zanzibar; on la trouve dans l'intérieur des terres d'Afrique et quelquefois sur le bord de la mer, où elle a été amenée par les eaux. Elle est plus généralement connue en France sous le nom de *gomme de Calcutta.*

La qualité qui vient ensuite est la gomme que nous appelons en France *gomme Bombay*, et qui est connue en Angleterre sous le nom d'*animi.* Elle provient plus spécialement de Madagascar, et quelquefois de Mozambique. Elle n'a pas toujours la même dureté, soit parce qu'elle ne vient pas du même arbre, soit parce que le terrain sur lequel on la recueille n'est pas complètement sec; aussi la croûte offre-t-elle des nuances différentes.

Elle nous arrive généralement en France à l'état brut, tandis que les Anglais la reçoivent à Bombay lavée et grattée à vif.

Les gommes demi-dures sont tirées de la côte occidentale d'Afrique. Les plus estimées sont :

La gomme d'Angola, qui est ronde et rouge, et la gomme de Benguela, qui est jaune, plate, en forme de coquille ; ce qui lui a fait donner en France le nom de *coquille.*

Il existe plusieurs variétés de gommes de Benguela ; la plus estimée après la coquille est grise, de forme irrégulière, plus généralement plate et larmeuse à sa surface ; on la désigne en France sous le nom de *gomme d'Afrique.* Les autres, d'une nature plus tendre, sont rouges ou blanches et rondes, opaques plutôt que transparentes ; elles sont moins estimées, non-seulement parce qu'elles sont moins dures et moins diaphanes, mais surtout parce qu'elles subissent une évaporation considérable à la fonte et qu'elles absorbent moins de liquide pendant la fabrication.

La gomme Sierra-Léone, quoique n'en ayant pas les apparences, peut se classer parmi les gommes demi-dures ; sa blancheur, son élasticité la rendent propre au mélange des vernis fabriqués avec des gommes plus dures et de nuances plus foncées.

On trouve beaucoup de gommes dans les îles de l'archipel Indien : à Singapore, à Bornéo et à Macassar ; elles ont quelques rapports avec celles de Manille, mais elles sont d'une qualité moins bonne et moins dures. Ces gommes, ainsi que celles de Manille, présentent tout à fait l'apparence de la résine ; elles sont friables et croûteuses, d'une cassure plutôt terne que vitreuse.

On emploie une autre variété, encore moins dure, qu'on désigne sous le nom de *gomme friable* ou *tendre*, et qui est d'une nuance jaunâtre.

La Nouvelle-Zélande produit aussi une gomme ayant quelques rapports avec les précédentes ; elle est généralement d'une meilleure qualité ; on l'importe de Sydney, et les Anglais l'appellent *Ikauric.*

La gomme Damar est la plus tendre ; aussi la désigne-t-on sous le nom de *copal tendre* elle vient de Singapore, Sydney et Batavia : celle qui vient de ce dernier pays est la plus estimée, parce qu'elle est mieux triée et plus blanche.

Les gommes qui servent à la fabrication du vernis à l'alcool sont principalement la gomme laque, extraite de résine stiklac (laque en bâtons) et coulée en feuilles ou écailles minces, dont la nuance varie suivant la provenance du stiklac. Elle est fabriquée spécialement aux Indes et nous vient de Calcutta.

La Sandaraque en larmes est récoltée principalement au Maroc.

Le mastic en larmes est originaire de la Turquie et se récolte dans l'île de Chio.

Le benjoin le plus propice aux vernis est celui de Sumatra.

Le copal dur fournit les vernis les plus beaux et les plus solides ; il fond à 350 degrés,

Les copals demi-durs servent à fabriquer les vernis moins durables ; ils fondent, suivant leur qualité, à 150 et 200 degrés.

A l'état naturel, les gommes copales dures et demi-dures sont insolubles dans l'alcool, dans les essences et dans les huiles ; il faut, pour que ces produits exercent sur elles une action suffisante, qu'elles aient été préalablement mises en fusion.

Le copal tendre ou gomme Damar fond à 100 degrés; il est peu soluble dans l'alcool et se dissout complètement dans l'essence.

L'huile de lin est le genre d'huile presque exclusivement employé pour la fabrication du vernis gras : c'est surtout du soin apporté à la préparation de ces huiles que dépend la qualité du vernis.

Nous venons d'indiquer le rôle que jouent les gommes et les huiles dans la préparation des vernis; le dernier agent employé pour la fabrication de ce produit est, suivant la sorte de vernis que l'on veut obtenir, ou l'essence de téréenthine ou l'alcool.

Les essences de térébenthine qui proviennent soit de Bordeaux, soit d'Amérique, sont surtout employées pour compléter la fabrication du vernis gras.

L'alcool à degrés élevés sert également à préparer le vernis de ce nom, pour lequel on emploie des gommes tendres, telles que les gommes laques, la sandaraque, le benjoin et le mastic en larmes; la préparation de ce vernis, quoique en apparence facile, exige cependant beaucoup de soins, de connaissances spéciales et du goût, surtout pour les vernis colorés.

Les procédés de manipulation, ainsi que les proportions des matières employées, varient suivant les fabricants, mais doivent se résumer aux opérations essentielles suivantes : liquéfaction de la gomme, son mélange avec l'huile, et l'incorporation de l'essence comme opération finale.

Ce travail exige de grandes précautions, une certaine habileté et une attention soutenue; la moindre distraction peut occasionner un accident et faire manquer l'opération.

Un exposant français prétend avoir découvert un procédé pratique qui révolutionnerait, suivant son expression, la fabrication actuelle. Il aurait trouvé un dissolvant capable de liquéfier à froid toutes les gommes copales en supprimant l'essence de térébenthine. Les copals entreraient dans les vernis, à l'état naturel, à l'aide d'huiles rendues siccatives et décolorées par un traitement spécial.

Ce procédé supprimerait tout danger dans la fabrication, et nous souhaitons vivement qu'une telle tentative réussisse.

Un grand nombre de fabricants de vernis étrangers avaient répondu à l'appel qui leur avait été fait par la France en installant au palais du Champ-de-Mars de magnifiques vitrines renfermant leurs produits. Citons l'Angleterre, les États-Unis, l'Autriche, la Belgique, l'Espagne, l'Italie, la Suisse, la Chine et le Japon.

On sait que l'Angleterre possède les plus importantes fabriques de vernis de l'Europe : leur réputation n'est plus à faire, elle s'étend dans le monde entier. Les vernis anglais, tout en conservant les qualités constatées depuis longtemps, n'accusent cependant que peu de progrès depuis les dernières expositions. Nous ne croyons pas que les fabricants aient modifié leurs anciens procédés, qui leur ont toujours donné d'excellents résultats. Ils s'attachent plus particulièrement à fabriquer les vernis destinés à la carrosserie et au bâtiment, en négligeant les vernis à l'alcool, dont ils semblent vouloir laisser le monopole à la France.

Nous devons constater, et nous le faisons avec regret, que les principaux fabricants de vernis anglais, dont les noms sont les plus connus en France, se sont abstenus de prendre part à l'Exposition universelle de 1878.

Si les États-Unis d'Amérique ne comprenaient qu'un petit nombre d'exposants, leurs produits dénotaient la réalisation de progrès marqués, car autrefois, sous le rapport de cette industrie, ils étaient tributaires de l'Angleterre et de la France. Suivant l'exemple des Anglais, les Américains semblent vouloir presque exclusivement se consacrer à la fabrication du vernis gras.

Les autres nations ont encore beaucoup de progrès à accomplir avant de pouvoir lutter avec les vernis anglais, français et américains.

Les Chinois et les Japonais ont envoyé aussi quelques spécimens de vernis. Ces vernis, peu limpides, semblent être à base d'alcool et de gomme laque; ils n'offrent rien de particulier à la vue ni à l'odorat. Nous n'avons pu obtenir aucune explication ni sur leur préparation, ni sur leur composition, par la raison qu'ils étaient présentés à notre exa-

men par des personnes étrangères à leur fabrication, et par conséquent incapables de nous donner le moindre renseignement à ce sujet.

Les applications de vernis que nous avons admirées sur les objets exposés par ces deux pays nous ont paru dues plutôt à l'art et à la main-d'œuvre qu'à la qualité du vernis lui-même.

La France a montré par son exposition de vernis quels énormes progrès elle avait accomplis depuis trente années dans cette industrie, qui prend chaque jour des développements considérables.

Les exposants étaient nombreux, et l'ensemble de leurs produits excellent; leurs efforts persévérants avaient été couronnés d'un plein succès.

Les produits étaient plus variés que ceux des autres nations et étaient destinés, par leur variété même, à être appliqués facilement et sans nouvelle préparation aux travaux les plus divers.

L'Exposition universelle de 1878 nous a donc permis de constater que la fabrication des vernis français avait atteint une importance si considérable, qu'on a été obligé de la scinder en un certain nombre de spécialités pour pouvoir répondre aux besoins des diverses industries locales et même étrangères pour lesquelles ces produits sont de première nécessité.

Ainsi, nous avons vu, dans l'examen que nous avons été appelé à faire, deux catégories bien distinctes, comprenant : l'une la fabrication du vernis gras, l'autre la fabrication des vernis à l'alcool.

Nous avons été particulièrement frappé, ainsi que nos concurrents étrangers, des progrès réalisés en ce qui touche les vernis français à l'alcool, qui jouent un si grand rôle dans l'industrie parisienne et à l'aide desquels on obtient instantanément des couleurs variées.

Il est regrettable que les maisons qui les premières ont eu l'idée d'appliquer aux vernis les couleurs extraites de la houille n'aient pas cru devoir prendre part à l'Exposition. Toutefois, l'avis général a été que la France occupait le premier rang dans cette importante spécialité.

Nous devons aussi une mention particulière aux enduits hydrofuges et imperméables, qui sont arrivés à un haut dégré de perfectionnement.

L'élan donné en France à la fabrication du vernis date de 1862, c'est-à-dire de l'Exposition de Londres, où des Français n'hésitèrent pas à envoyer leurs produits : ce qui était assez audacieux, en raison de la réputation si connue des vernis anglais. Les vernis destinés à être appliqués à l'intérieur furent trouvés très-beaux, particulièrement les vernis blancs à la gomme Damar et les vernis pour tableaux, reliures et autres. Ces produits obtinrent des récompenses supérieures. Les vernis pour la carrosserie n'eurent pas le même succès.

Depuis cette époque, les fabricants français ont mis à profit les études comparatives qu'ils purent faire à Londres entre les produits de chaque nation, et les renseignements qu'ils recueillirent leur permirent de se dégager de l'esprit de routine et d'appliquer la science à leur industrie.

A l'Exposition universelle de 1867, on constata les progrès accomplis en quelques années. Les vernis destinés à l'industrie et aux applications intérieures avaient gardé leur supériorité; les vernis gras pour les applications extérieures, notamment pour les voitures, s'étaient grandement améliorés.

A l'époque de la confection des traités de commerce, il fut déclaré que l'industrie des vernis ne pouvait résister à la concurrence étrangère. Personnellement, nous croyons que la liberté commerciale ne lui a pas été défavorable. En effet, cette industrie a su lutter avec les vernis étrangers non-seulement sur le marché intérieur, mais encore à l'extérieur : on peut consulter sur ce point les statistiques publiées par la direction des douanes.

VERNIS A L'HUILE, A L'ESSENCE OU A L'ESPRIT-DE-VIN

	Importation.	Exportation.
	—	—
1867	595.042 fr.	607.109 fr.
1868	676.166	647.948
1869	806.238	659.468
1870	626.436	593.588
1871	671.153	559.860
1872	1.118.666	616.152
1873	842.251	749.740
1874	1.053.802	803.548
1875	1.211.612	1.148.868
1876	1.498.713	1.021.492
1877	1.416.806	1.950.327
1878	1.510.617	1.367.408

En résumé, l'Exposition universelle de 1878 nous a permis de constater quel essor avait pris l'industrie des vernis dans le monde entier, car jamais à aucune exposition on n'avait vu un aussi grand nombre d'exposants et d'aussi remarquables spécimens de cette fabrication. Les développements de cette industrie ne feront que grandir à la faveur de l'extension du bien-être, du goût et du luxe. CHEVALLIER-ESCOT.

DIVERSES INDUSTRIES

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1878

ENCOLLAGES, CIRAGES-VERNIS

L'industrie des colles et gélatines a pris, depuis un certain nombre d'années, un développement croissant en France.

Il y a à peine cinquante ans, on ne connaissait d'autres colles fortes que celles obtenues des rognures de peaux sèches, qui étaient fournies par les tanneries et les mégisseries de l'intérieur et même de l'étranger ; il en arrivait notamment de grandes quantités de La Plata et d'autres contrées.

Ces rognures sèches étaient manufacturées surtout à Givet, à Marseille, à La Flèche et à Paris. Aujourd'hui, les colles de Givet jouissent encore d'une réputation méritée, et sont fabriquées par M. Achille Parent, M^{me} Estivent Parent, MM. Albéric Parent, Beau et Donnay fils.

MM. E. Bourdon et C^{ie} et Froger Bourdon fabriquent avec succès, à Château-Renault, des colles analogues à celles de Givet.

Depuis cinquante ans, l'industrie des colles et gélatines s'est complètement modifiée par suite des innovations suivantes : Darcet ayant fait connaître le procédé d'extraction de l'osséine par l'acidulation des os dans l'acide chlorhydrique, la maison Dupasquier et Coignet installa suivant cette méthode une fabrication importante de gélatine, qu'elle a depuis largement développée et perfectionnée. La même maison a encore monté la fabrication nouvelle des colles fortes obtenues des os par la digestion sous pression dans l'autoclave.

Son exemple a été suivi par MM. Jacquand père et fils, Gigodot et Laprévote, à Lyon ; par MM. Tancrède frères et Joudrain, à Paris ; par M. Valette, à Nevers, dont les produits sont généralement estimés.

Enfin, on prépare des colles et gélatines en substituant des rognures de peaux fraîches aux rognures sèches ; on obtient ainsi des gélatines beaucoup plus nerveuses et moins colorées que celles préparées au moyen des rognures sèches.

Le traitement des rognures de peaux fraîches a été aussi appliqué avec succès à Annonay par M. Bertrand et M. Ponson fils.

M. Thomas, à Javelle, fabrique également de la gélatine et des collettes, obtenues soit des os acidulés, soit des rognures fraîches de peaux. Ses produits sont très-appréciés dans l'industrie qui les emploie.

L'ensemble des colles peut se classer ainsi qu'il suit :

1° Gélatines minces plus ou moins incolores, inodores, souples ; ces gélatines sont obtenues de rognures de peaux fraîches de veau, de chevreau et de mouton ; selon leur beauté, leur qualité, elles sont consommées principalement pour les gelées de table, les confitures, les pâtes de confiseurs, les capsules des pharmaciens, les apprêts d'étoffes blanches et de chapeaux de paille ;

2° Les gélatines épaisses, dites *colles gélatines* et désignées, suivant leur blancheur et leur nerf, en extra (n° 1, n° 2). Ces colles gélatines sont surtout employées pour le collage des fils de laine et l'apprêt des tissus et des chapeaux de paille ; le débouché, par suite de leur qualité supérieure, va sans cesse croissant ;

3° Des gélatines moins belles et moins minces, comprenant jusqu'aux collettes et colles de Flandre, se vendent encore en grandes quantités ;

4° Les colles fortes, extraites des rognures de peaux fraîches ou sèches, et qui sont surtout recherchées pour l'ébénisterie ;

5° Les colles d'os obtenues par la pression, qui, par leur régularité et leur belle apparence, ont pris la plus large place dans la consommation générale : apprêts, menuiserie, ébénisterie.

Les colles françaises, étant incontestablement supérieures, donnent lieu à une exportation considérable.

Ce qui ajoute encore à l'importance de la fabrication des colles et gélatines, c'est que les résidus constituent des produits précieux pour d'autres industries.

L'acidulation des os permet d'obtenir du phosphate, qui, précipité ensuite, se trouve à l'état de sel bibasique, entièrement soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Ce caractère rend ce produit précieux à l'agriculture.

La fabrication des colles fortes extraites des os donne pour résidu les os dégélatinés. La maison Coignet, dès 1822, a transformé, au moyen d'une calcination dans des fours à flamme renversée de son invention, ces os dégélatinés en noir animal de fort belle apparence et d'une grande puissance de décoloration.

Ces os dégélatinés trouvent, du reste, un emploi pour ainsi dire sans limites dans la fabrication des engrais.

Enfin, les différentes branches de cette industrie variée donnent une masse de résidus riches en azote, très-recherchés dans l'agriculture.

RÉCOMPENSES DÉCERNÉES PAR LE JURY

Médaille d'or : Coignet père et fils.

Médailles d'argent : Thomas, à Javelle ; Gigodot et Laprévote ; Jacquand père et fils ; Tancrède ; Collectivité des fabricants de colles fortes de Givet ; Société pour la fabrication du noir animal et d'autres produits d'os (Russie).

Médailles de bronze : Foulon (J.-A.) ; Froger et Bourdon ; Totin frères ; Valette (G.).

Mentions honorables : Alexandre et Cie ; Bourdon et Cie ; Perreau (P.) ; Compagnie pour la fabrication de l'ichthyocolle et la gélatine, à Lysekil (Suède) ; Liberton, à Louvain.

ENCRES DIVERSES

Encres à écrire.

La fabrication de l'encre à écrire constitue une industrie et un commerce très-importants. La France, l'Angleterre et l'Allemagne se partagent aujourd'hui le monopole de cette industrie.

L'Exposition de 1878 nous a montré les progrès rapides accomplis depuis celle de 1867.

La vieille encre de la Petite-Vertu trouve en 1867 une rivale dans l'encre nouvelle de Mathieu-Plessis. C'était peu, mais c'était un pas en avant.

Ces deux encres figurent encore à l'Exposition de 1878, car, perfectionnées et améliorées, ces deux variétés continuent à former la base de toutes les encres à écrire qui se trouvent actuellement dans le commerce; on peut y joindre une troisième espèce, formée de dissolutions de couleurs d'aniline, qui, malheureusement, s'altère trop facilement.

1er type. — Gallate ferreux. Cette encre se forme en ajoutant une infusion non bouillie de noix de galle à une dissolution de sulfate de fer. Le mélange reste liquide, filtre au papier; mais sa coloration est si faible au début, qu'on a de la peine à distinguer ce qu'on écrit. L'écriture, presque invisible d'abord, devient ensuite d'un beau noir bleuâtre en très-peu de temps.

Tel est le principe de l'encre de la Petite-Vertu, qui fut recommandée par le baron Thénard. L'Exposition de 1878 nous a fait voir les nombreux efforts tentés avec plus ou moins de succès par d'importantes maisons françaises et anglaises dans le but de rendre l'écriture tracée avec cette variété d'encres très-lisibles dès le début.

La première tentative heureuse a été réalisée par la maison Stephens (de Londres), en introduisant du carmin d'indigo dans cette encre, qui se vend sous le nom de *blue-black*.

L'écriture tracée avec ce liquide est bleue; mais cette nuance disparaît rapidement par l'oxydation du gallate ferreux, et en très-peu de temps l'écriture devient d'un beau noir bleuâtre. Le mérite de cette encre est de ne pas déposer dans les encriers et de filtrer au papier.

Son seul inconvénient est que les bouteilles, même bouchées, se décolorent à la longue par la réduction de l'indigo opérée par le sulfate ferreux.

Pour obvier à ce défaut, les fabricants français ont eu l'idée de substituer au carmin d'indigo le bleu d'aniline, soluble à l'eau. Ce dernier n'est pas décoloré par le sulfate de fer. Au nombre des maisons françaises de premier ordre qui ont su réaliser un progrès, il faut citer, par ordre de date : M. Toiray-Maurin et M. Antoine; MM. Stephens et Blackwood, en Angleterre. M. Toiray est même parvenu à trouver une encre de cette espèce fournissant cinq ou six copies.

2e type. — Encre nouvelle de Mathieu Plessis. Cette encre s'obtient en faisant agir une dissolution de bichromate de potasse sur de l'extrait aqueux de campêche.

La laque noirâtre insoluble qui en résulte est redissoute dans de l'eau contenant une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. La dissolution violacée que l'on obtient est virée au noir par l'addition d'une très-petite quantité de perchlorure de fer.

L'écriture tracée avec cette encre est noire, et ce noir reste tel, sans augmentation d'intensité. Par contre, le peu de perchlorure de fer employé finit par faire un dépôt soit dans les encriers, soit dans les bouteilles.

L'encre à copier, qui est une variété de cette encre, s'obtient en faisant une laque alumineuse de campêche et redissolvant ensuite cette laque dans un acide végétal. Les maisons Antoine, Toiray et Chevénement fabriquent des types irréprochables de ces encres. Les deux premières surtout livrent au commerce des encres à copier filtrant au papier, ne déposant pas et fournissant un grand nombre de copies, avec l'avantage de laisser l'original aussi intense que la copie.

3e type. — Encres formées de dissolutions de couleurs d'aniline. Cette variété d'encres s'obtient généralement en faisant dissoudre une couleur d'aniline, le violet de méthyle de préférence, dans la proportion de 20 à 30 grammes par litre d'eau. La lumière solaire fait disparaître à la longue les caractères ainsi tracés; cependant, son bon marché l'a très-vite répandue. Il en est de même de l'encre formée avec le noir soluble Coupier.

Vers la fin de l'Exposition de 1878, on a cherché à tirer un nouveau parti des encres à couleurs d'aniline. On a composé des encres contenant de 25 à 30 grammes de violet de méthyle par litre d'encre. L'écriture formée avec ces encres fournissait un très-grand

nombre de copies ; et si l'on avait soin de décalquer l'original sur un gâteau souple appelé *chromographe*, formé de gélatine, de glycérine et de divers produits gélatineux, l'empreinte obtenue, semblable à une pierre lithographique, pouvait ensuite servir à un tirage d'une trentaine d'épreuves.

Enfin, l'éosine vient d'entrer dans la composition d'une encre rouge très-belle, remplaçant le carmin et ayant sur lui l'avantage de fournir une écriture pouvant être reproduite.

En fait d'encres, il convient de signaler encore les encres à marquer le linge et résistant à l'eau de Javelle, de la maison Thoiray-Maurin, ainsi que de la nouvelle encre de Chine liquide de la maison Antoine.

PRINCIPALES RÉCOMPENSES ACCORDÉES AUX [FABRICANTS D'ENCRES

Médailles d'argent : MM. Matthieu Plessy ; Berthoud et C[ie]; Blackwood et C[ie].

Médailles de bronze : MM. Chevénement, à Bordeaux ; Lyons, à Manchester; Stephens, à Londres ; Cré, à Lyon.

Encres destinées à l'impression.

L'encre destinée à l'impression typographique, lithographique et à la gravure en taille-douce est formée d'une huile siccative que l'on mélange en la broyant avec du noir de fumée. La qualité de ces encres réside dans le choix des matières premières : huile et noir, et ensuite dans l'intensité du mélange.

Plus les encres d'impression seront fabriquées avec des noirs de choix et de division extrême, plus elles seront appropriées aux impressions de luxe et à la gravure. L'Exposition de 1878 nous montre un progrès accompli dans cette voie. Plusieurs fabricants français ont cherché à épurer leur noir de fumée en lui faisant subir un traitement chimique dans le but de diviser le carbone et d'en enlever les impuretés étrangères au noir. Parmi ces fabricants, il faut citer les maisons : Lorilleux, Lefranc, Lemercier et Prudon. MM. Dunn et C[ie] (Angleterre) ont obtenu une médaille de bronze pour leur encre lithographique.

CIRAGES

Le cirage, qui est une variété de vernis à bon marché pour la chaussure, se compose essentiellement de noir d'ivoire ou de fumée émulsionné d'huile, de mélasse et d'une certaine quantité d'acide. On y fait entrer quelques autres ingrédients dans le but d'en augmenter soit l'onctuosité, soit le pouvoir vernissant.

Cette industrie est très-développée et perfectionnée aujourd'hui, grâce surtout à deux maisons de premier ordre, à savoir : M. Jacquot, à Paris, et M. Berthoud, successeur de Jacquand, à Lyon. M. Jacquot a le premier employé la boîte métallique pour cirage ; il est arrivé à un grand perfectionnement de fabrication et à un bon marché remarquable. Ainsi une douzaine de boîtes, renfermant chacune 25 grammes de cirage, est livrée à 20 centimes. A son usine de cirage, M. Jacquot a joint une fabrique de boîtes métalliques, qu'il emploie lui-même ou qu'il vend vides. Il est parvenu aussi à supprimer l'acidité du cirage, en remplaçant le noir d'os par un noir nouveau obtenu par la torréfaction dans un four tournant des écumes de carbonatation et de défécation des sucreries. Il convient d'ajouter que ce nouveau procédé n'est encore qu'à l'état d'essai et aura besoin d'une consécration ultérieure.

Ainsi qu'on a pu le constater à l'Exposition de 1878, diverses tentatives ont été faites dans le but d'arriver à obtenir un cirage qui vernira la chaussure par son application directe, sans avoir recours au frottement par la brosse. La plupart de ces innovations, d'origine anglaise, sont un pas fait en avant, sans qu'on ait encore atteint le but.

Une nouveauté moins heureuse est celle d'un cirage liquide formé essentiellement de glycérine. La pratique n'a pas tardé à apprendre que la glycérine est un dissolvant de la peau, et que celle-ci, imprégnée de ce liquide, se déchire bientôt dans tous les sens.

Parmi les fabricants qui se sont distingués dans cette partie, il faut citer, outre ceux qu'on a nommés plus haut :

MM. Leroy, Caillat, à Paris ; Chuvariber, à Clichy : médailles de bronze ;

MM. Beddow et fils, à Londres.

Les exposants de vernis destinés à enduire et à préserver les carènes de navires ont été peu nombreux ; il convient cependant de citer deux maisons de Marseille : Dubois (C)., ainsi que Julien et Cie. Un certain nombre de compagnies maritimes ont eu recours à ces enduits et semblent s'en être bien trouvées. Des matières minérales toxiques et des essences de goudron de houille sont la base de ces vernis.

La maison Van Speybrouck, à Bruges, a exposé un enduit du même genre, dont l'efficacité a été constatée dans un certain nombre de cas.

Il n'appartient qu'à l'avenir de faire voir si une peinture quelconque est susceptible de remplacer le doublage en cuivre.

ALBUMINES ET AMIDONS, ETC.

M. Bourgeois et M. Nolot, à Paris, ont obtenu chacun une médaille d'argent pour l'importance de leur industrie d'albumine. L'albumine, on le sait, est du blanc d'œuf desséché, employé par l'industrie des indiennes pour fixer les couleurs minérales sur les tissus ; l'albumine s'extrait aussi du sang, et on la rencontre dans le commerce sous la forme de lamelles, de grains et cristallisée en grains. Le sang desséché est un engrais très-recherché.

M. Engelmann, à Prague (médaille d'argent), fabrique de l'albumine d'œuf et de sang, de l'amidon et de la fécule, de la dextrine, de la gommeline et de la léicome.

La maison J. Defay (Belgique) est une des plus importantes pour la fabrication de l'albumine de sang (rappel de médaille de bronze).

L'albumine de sang livrée au commerce par M. Gerbaut, à Nancy, est très-appréciée et a valu une médaille de bronze à cette maison.

On fabrique actuellement en Russie une albumine de sang qui remplace l'albumine d'œuf dans l'impression des couleurs claires. C'est là un progrès réel qu'il convient de ne pas passer sous silence.

Le comte Salm, à Swietla (Bohême), a une des plus grandes fabriques de fécule, de gomme artificielle, de gommeline blanche et jaune qui existent (médaille d'argent).

Les travaux chimiques qui ont conduit M. Hansen (de Copenhague) à préparer une *présure* industrielle méritent les plus grands éloges. La présure se tire de l'estomac du veau et jouit de la propriété de coaguler rapidement une grande quantité de lait. Cette propriété est utilisée avec avantage pour la fabrication en grand des fromages. Aussi cette industrie s'est-elle emparée rapidement de la présure industrielle de M. Hansen, qui en a livré 75,000 kilogrammes en 1877. Un tel développement indiquait suffisamment la valeur du produit ; aussi le jury a-t-il cru devoir lui décerner une médaille d'or.

M. Serbat continue à fabriquer avec succès, en France, en Belgique et en Allemagne, la graisse française pour l'entretien des appareils mécaniques, ainsi qu'un mastic qui est à base de peroxyde de manganèse et de la composition duquel est exclu le minium.

On sait que les mastics calorifuges constituent un des *desiderata* de l'industrie : celui de M. J. de la Coux des Roseaux, à Asnières, s'est bien comporté dans un grand nombre de circonstances.

La bijouterie et la joaillerie françaises et étrangères préfèrent, comme par le passé, à d'autres produits semblables, le rouge à polir au chromate de fer que fabrique M. Arnoux.

On a remarqué aussi un nouveau procédé de capsulage liquide dû à M. Jacob, à Paris. L'invention consiste à remplacer la cire à cacheter par une pâte céramique et à obtenir de la sorte, à peu de frais, une fermeture hermétique.

La *Silicate Paint C°* (de Liverpool) a trouvée une peinture dérivée d'un silicat naturel,

qui, semble-t-il, réussit aussi bien que la peinture à la céruse, et a l'avantage de n'être pas toxique.

L'insecticide Vicat, qui ne rentre dans notre classe que parce que l'auteur l'y a exposé, a été jugé par le jury comme étant réellement efficace et digne d'une médaille de bronze.

PH. DE CLERMONT.

ÉTUDES SUR LA QUINAMINE

Par O. HESSE (1).

J'ai repris, il y a plusieurs années, mes recherches sur la quinamine : d'une part, pour approfondir les propriétés de cet alcaloïde que j'ai découvert dans le quinquina, et, d'autre part, pour faire mieux connaître les relations qui unissent la quinamine aux alcaloïdes plus communs de cette même substance, tels que la cinchonine. Ce travail m'a conduit, en premier lieu, à la découverte de la conquinamine, alcaloïde très-rapproché de la quinamine, — puis à des résultats (2) qui m'ont déterminé à étudier les alcaloïdes plus commun du quinquina dans la direction que j'avais suivie ou à en achever l'étude, déjà commencée en partie, avant de poursuivre l'examen de la quinamine. Après avoir accompli cette besogne d'ensemble (3), il me fut facile de terminer également l'étude spéciale de la quinamine. Voici les résultats de cette investigation, ou du moins ceux qui n'ont pas encore été publiés (4).

ÉTAT NATUREL DE LA QUINAMINE

La quinamine a été extraite par moi de l'écorce du *Cinchona succirubra* que l'on cultivait à Darjeeling, dans les Indes britanniques. Plus tard de Vrij l'a retirée d'une écorce de *C. succirubra* de Rungbee; puis Howard, — d'une écorce d'un produit bâtard de *C. succirubra* et de *C. Calisaya*. Des procédés perfectionnés pour déceler cet alcaloïde m'ont permis de le signaler dans toutes les écorces de *C. succirubra*, de *C. officinalis*, de *C. Calisaya var. javanica* et de *C. Calisaya var. Ledgeriana*, qui avaient été cultivés dans les Indes britanniques ou à Java et essayés par moi au point de vue dont il s'agit. J'ai constaté notamment que l'écorce de *C. Calisaya var. Ledgeriana* était généralement très-riche en quinamine.

En outre, j'ai trouvé la quinamine dans une série d'écorces de quinquina de l'Amérique du Sud, ainsi que je l'ai déjà annoncé précédemment.

Comme, d'après ces résultats, la quinanime est très-répandue, il était vraisemblable qu'elle se trouverait aussi dans les eaux-mères, non élaborées, du sulfate de quinine. Un essai que je fis pour m'en assurer confirma cette prévision à tel point que, depuis cette constatation, pour préparer la quinamine, je ne me sers que de la lessive susdite : 200 kilogrammes de lessive-mère m'ont fourni, par exemple, 150 grammes de quinamine, et, disons-le en passant, à peu près 30 grammes de conquinamine.

PRÉPARATION DE LA QUINAMINE

Après avoir retiré de la lessive-mère en question les alcaloïdes précipitables par le sel de seignette et après avoir éliminé *en gros*, — en précipitant au moyen de l'ammoniaque et en traitant ce précipité par l'éther, — la cinchonine qui y est difficilement soluble, je transforme en acétates les alcaloïdes restant, dissous dans l'éther. Après neutralisation, cette solution est ensuite mélangée de solution de sulfocyanure de potassium à chaud,

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCVII

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2157.

(3) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCV, p. 314.

(4) *Ibidem*, t. CXCIX, p. 333.

jusqu'à ce qu'après refroidissement on *ne* puisse *plus* accuser la présence de la cinchonine dans le liquide. Lorsque ce point est atteint, la conquinine présente et une grande partie de la matière colorante se précipitent. La solution claire est alors traitée par la lessive de soude et le précipité résineux, ainsi obtenu, est dissous dans la quantité nécessaire d'alcool bouillant, à 80 pour 100. La quinamine cristallise pendant le refroidissement; on la purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool étendu et chaud et en la traitant par le noir animal.

COMPOSITION DE LA QUINAMINE

Elle correspond, ainsi que je l'ai déjà annoncé (1), à la formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$.

PROPRIÉTÉS DE LA QUINAMINE

Je ne puis que confirmer ce que j'ai dit précédemment, relativement à quelques propriétés de la quinamine. Pour la manière dont cet alcaloïde se comporte en présence de l'iodure d'éthyle, de l'anhydride acétique, de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et d'autres acides, voir ci-dessous.

SELS DE LA QUINAMINE

La quinamine est une base monacide; elle ne forme donc que des sels neutres et des sels monacides. Ces derniers sont amorphes et très-altérables.

Chlorhydrate de quinamine. — Déjà autrefois (2) j'avais obtenu ce sel à l'état cristallisé, ce qui contredit une assertion de Oudemans (3). Le chlorhydrate de quinamine forme des prismes durs, qui se dissolvent assez facilement dans l'eau froide, un peu moins dans l'acide chlorhydrique étendu. Il contient 1 molécule d'eau de cristallisation, qui se dégage à 100 degrés, sans que l'alcaloïde subisse une modification.

0gr.330 de substance desséchée à l'air ont donné, à 100 degrés, 0.017 de H^2O, et ensuite 0.131 de AgCl.

	Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O^2.HCl + H^2O$.	Trouvé.
Cl.............	9.68	9.81
H^2O...........	4.91	5.15

Sel de platine. — Oudemans a trouvé, pour ce sel encore humide, 5.85 à 5.9 pour 100 d'eau; quant à moi, pour le sel conservé longtemps, je n'ai obtenu que 3.75 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2$, $PtCl^6H^2 + 2H^2O$ (4).

En répétant cette expérience, et en me servant du sel préparé au moyen du chlorhydrate cristallisé et du chlorure double de sodium et de platine, j'ai pu confirmer mon assertion antérieure.

0gr.1583 de sel desséché à l'air ont donné, à 120° C., 0.0053 de H^2O et, à la combustion, 0.0294 de Pt.

	Calculé pour $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2PtCl^6H^2 + 2H^2O$.	Trouvé.
Pt.............	18.46	18.57
$2H^2O$.........	3.37	3.35

Bromhydrate de quinamine. — Quand on sature la solution alcoolique de 1 poids moléculaire de quinamine par 1 poids moléculaire d'acide bromhydrique et qu'on évapore cette solution, on obtient aussitôt de beaux prismes durs, incolores, de bromhydrate de quinamine, qui est composé selon la formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$, $HBr + H^2O$ et qui se dissout facilement dans l'eau, plus facilement encore dans l'alcool.

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIX, p. 333.
(2) *Idem*, t. CLXVI, p. 270.
(3) *Idem*, CXCVII, p. 57.
(4) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXCIX, p. 336.

0gr.5605 de substance desséchée à l'air ont donné 0.0245 de H^2O à 100° et 0.254 de AgBr.

	Calculé.	Trouvé.
Br...........	19.46	19.28
H^2O,........	4.37	4.37

Oxalate neutre de quinamine. — Cristallise en aiguilles dures, incolores, qu'il est difficile de séparer d'une partie amorphe, adhérente.

Sulfate acide de quinamine. — S'obtient sous forme d'un résidu jaunâtre, incristallisable, qui se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Benzoate, salicylate et quinate de quinamine. — J'ai obtenu ses sels en dissolvant dans de l'alcool—des poids moléculaires égaux de la base et de l'acide respectif; j'ai fait évaporer les solutions, et les sels sont restés à l'état amorphe; ils étaient facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Je n'ai réussi, d'aucune manière, à obtenir un de ses sels, en cristaux.

LA QUINAMINE EN PRÉSENCE DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

Lorsque la quinamine a été traitée par l'anhydride acétique, pendant quelques heures, entre 60 et 80 degrés, — ce qu'on trouve dans la solution, ce n'est pas de l'acétylequinamine, mais de *l'acétyleapoquinamine* (voir plus bas). Une molécule d'eau est donc mise en liberté, et dans le résidu 1 atome d'hydrogène est échangé contre de l'acétyle.

LA QUINAMINE EN PRÉSENCE DE L'IODURE D'ÉTHYLE

A 80 degrés, la quinamine se dissout peu à peu dans l'iodure alcoolique d'éthyle. Lorsque cette solution est évaporée, on trouve un résidu amorphe, qui se dissout peu à peu quand on le traite, avec persistance, par l'eau bouillante; la solution refroidie laisse cristalliser un sel, lequel n'est autre que l'iodhydrate de quinamine. Apparemment il s'est formé primitivement de l'iodure d'éthyle et de quinanime, qui s'est ensuite décomposé, sous l'influence de l'eau, en alcool et en iodhydrate de quinamine.

L'alcaloïde séparé de ce sel possède, du reste, la propriété de cristalliser, comme la conquinamine, en prismes tétragones, à quatre pans. Cette propriété disparaît quand on fait cristalliser l'alcaloïde encore une ou deux fois dans l'alcool étendu et bouillant. Ce phénomène tient à une impureté de l'alcaloïde; il apprend que l'on n'a pas le droit de déclarer immédiatement comme étant de la *conquinamine*, ainsi que l'a fait Oudemans (1), les prismes tétragones, bien développés, que l'on peut observer aussi en purifiant la quinamine.

LA QUINAMINE EN PRÉSENCE DES ACIDES

La quinamine s'altère très-facilement en solution acide; cependant le résultat final est différent selon les circonstances.

Quand on fait bouillir pendant trois minutes la solution de l'alcaloïde de densité 1,125, en observant le rapport de 1 partie d'alcaloïde pour 20 parties d'acide, l'alcaloïde se transforme complètement en *apoquinamine*. La solution se colore d'abord en jaune, puis en brun clair et enfin en brun foncé. Quand on fait bouillir plus longtemps, l'apoquinamine se transforme en une substance qui est colorée en brun et qui se dissout avec une extrême difficulté dans l'acide chlorhydrique étendu.

Quand enfin on chauffe la quinamine en tube scellé, à 140 degrés, pendant quelques heures, avec de l'acide chlorhydrique très-concentré (1), l'alcaloïde se transforme alors en une masse qui ressemble au caoutchouc et qui est à peu près insoluble dans les acides, dans l'eau, dans l'alcool, l'acétone, l'éther, le chloroforme, etc. Il ne se forme alors ni

(1) *Verslagen en Mededelingen der Koninklyke Akademie von Wetenschappen.* (Rapports et communications de l'Académie royale des sciences), t. II, p. 14 et 367.

(1) Acide chlorhydrique qui a été saturé de gaz chlorhydrique à — 17° C.

chlorure de méthyle, ni aucune substance qui, à la température ordinaire, puisse faire pression dans les tubes.

Si, au contraire, on laisse reposer à la température ordinaire une solution de quinamine (1 partie) dans de l'acide chlorhydrique à 13 pour 100 (10 parties), on remarque que la solution primitivement incolore se colore au bout de peu de temps en jaune et, au bout de douze heures, en rouge. A partir de ce moment, la solution se trouble; elle abandonne, en plusieurs jours, une huile rouge et des prismes incolores. Peu à peu cette huile se transforme également en prismes incolores, entre lesquels est alors logée une masse rouge visqueuse. Ces cristaux sont constitués par le chlorhydrate de la *quinamidine*.

Ce dernier alcaloïde se forme aussi quand on chauffe à 130 degrés, en tubes fermés, 1 à 4 poids moléculaires d'acide chlorhydrique, 2 poids moléculaires d'acide quinique, 1 ou 2 poids moléculaires d'acide tartrique ou enfin 2 poids moléculaires ou davantage d'acide acétique, dans le rapport de 1 partie d'alcaloïde pour 5 parties de dissolvant (acide + eau). Il se forme généralement, comme produit secondaire, de la *quinamicine*. Lorsqu'on prend 1 molécule de quinamine et 1 molécule d'acide chlorhydrique, la réaction exige six heures; dans les autres cas, elle est déjà terminée au bout de deux heures.

En outre, il se forme de la *quinamidine* quand on fait bouillir avec persistance une solution de quinamine dans de l'acide sulfurique étendu (1 d'acide pour 100 d'eau) dans le réfrigérant à reflux.

Si, au contraire, on se borne à faire bouillir pendant trois minutes, 1 partie de quinamine avec 10 parties d'acide sulfurique étendu, obtenu au moyen de 1 volume d'acide sulfurique concentré et de 3 volumes d'eau, il se forme de l'apoquinamine.

APOQUINAMINE

On dissout, dans l'acide acétique étendu, l'apoquinamine précipitée par l'ammoniaque — de sa solution chlorhydrique ou sulfurique (voir plus haut); on traite cette solution par le noir animal, puis on la précipite par un petit excès d'ammoniaque; on obtient alors l'alcaloïde sous forme d'un précipité blanc, floconneux. On le dissout ensuite dans un peu d'alcool chaud; l'alcaloïde se sépare en cristaux, pendant le refroidissement de la solution.

Quand on a de l'acétyleapoquinamine (voir celle-ci), on en obtient l'apobase elle-même, en traitant la solution alcoolique par une petite quantité de lessive de potasse et en chauffant à l'ébullition. L'apoquinamine cristallise pendant le refroidissement ou pendant l'évaporation de la solution; on la purifie, en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

Quand on fait bouillir de la quinamicine pendant quelques minutes seulement avec de l'acide chlorhydrique de P = 1.125, il se produit également de l'apoquinamine; toutefois on ne l'obtient à l'état de pureté qu'après avoir combiné le produit de la réaction avec de l'acide oxalique; pour 100 parties de substance, il faut prendre 22 parties d'acide oxalique cristallisé. L'oxalate neutre d'apoquinamine cristallise alors; on peut le purifier en le faisant recristalliser dans l'eau chaude. Le carbonate de sodium en sépare l'alcaloïde, que l'on peut obtenir complètement pur en le faisant cristalliser dans un peu d'alcool bouillant.

Dans l'alcool, l'apoquinamine cristallise en feuillets incolores et prismes courts qui sont anhydres et qui fondent à 114° centigrades (sans correction). Elle se dissout facilement dans l'alcool chaud, beaucoup moins dans l'alcool froid, facilement dans le chloroforme et dans l'éther. Sa solution alcoolique est indifférente en présence du papier de tournesol.

L'acide sulfurique concentré dissout l'alcaloïde avec une couleur jaune grisâtre qui passe au jaune brun lorsqu'on chauffe. Quand on porte un peu de peroxyde de plomb ou d'acide molybdique dans la solution récemment préparée, celle-ci ne tarde pas à se colorer en gris foncé; elle passe ensuite au brun.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'alcaloïde en jaune et se colore en brun foncé quand on chauffe. Cette solution donne, avec la lessive de soude, avec l'ammoniaque,

avec la solution de carbonate ou de bicarbonate de sodium, des précipités blancs, floconneux, de l'alcaloïde libre, qui deviennent bientôt cristallins.

L'apoquinamine répond à la composition $C^{19}H^{22}N^2O$, ainsi qu'il résulte de ce qui suit. On s'est servi, pour ces analyses, de la substance desséchée à 100 degrés :

I. 0gr.2983, obtenus au moyen de l'acide chlorhydrique, ont donné 0.850 de CO^2 et 0.199 de H^2O
II. 0gr.2630 — sulfurique — 0.7455 — 0.181 —
III. 0gr.2478 — l'ester acétylique — 0.705 — 0.1775 —

	Calculé.	Trouvé. I	II	III
C	77.55	77.71	77.30	77.59
H	7.48	7.41	7.64	7.97

L'apoquinamine se produit, au moyen de la quinamine (et de la quinamicine), selon l'équation :

$$C^{19}H^{24}N^2O^2 = C^{19}H^{22}N^2O + H^2O.$$

L'apoquinamine est une base faible; elle ne neutralise pas les acides. Néanmoins les sels de l'apoquinamine sont en général faciles à obtenir en cristaux.

Chlorhydrate d'apoquinamine. — N'a été obtenu d'abord qu'à l'état amorphe. Cependant il est facile de l'obtenir sous forme de cristaux, en dissolvant ensemble dans l'alcool des poids moléculaires égaux de la base et de l'acide chlorhydrique, et en faisant évaporer lentement cette solution. Le chlorhydrate se sépare alors en cristaux granuleux, incolores, qui ont la composition $C^{19}H^{22}N^2O, HCl + \frac{1}{2}H^2O$.

0gr.3298 de substance desséchée à l'air ont donné 0.0083 de H^2O à 100 degrés et 0.1385 de AgCl.

	Calculé.	Trouvé.
Cl	10.45	10.37
$\frac{1}{2}$ H^2O	2.65	2.51

Le *chloroplatinate* est un précipité d'un beau jaune, d'abord amorphe, devenant bientôt cristallin, qui est formé par le chlorure de platine dans la solution du chlorhydrate, faiblement acidulée :

0gr.5135 de substance desséchée à l'air ont donné à 120° C., 0.016 de H^2O, et, par combustion, 0.0975 de Pt.

	Calculé pour $(C^{19}H^{22}N^2O)^2.PtCl^6H^2 + 2H^2O$.	Trouvé.
Pt	19.02	18.98
$2H^2O$	3.47	3.11

Le sel d'or est un précipité jaune floconneux, assez stable. L'apoquinamine ne donne donc pas, en présence du chlorure d'or, la belle réaction qui appartient à la quinamine.

Bromhydrate d'apoquinamine. — S'obtient par un procédé analogue à celui qui donne le chlorhydrate et forme de jolis prismes incolores.

Sulfate neutre d'apoquinamine. — Obtenu par addition de 1 poids moléculaire de SO^4H^2 à 2 poids moléculaires d'apoquinamine en solution alcoolique; cristallise, quand on fait évaporer cette solution, en aiguilles blanches, minces, qui se dissolvent facilement dans l'alcool, peu dans le chloroforme, et qui sont insolubles dans l'éther. Elles contiennent de l'eau de cristallisation, qui se dégage en partie dans l'exsiccateur.

0gr.3165 de substance desséchée à l'air ont donné, à 100° C., 0.0145 de H^2O et 0.106 de SO^4Ba.

	Calculé pour $(C^{19}H^{22}N^2O)^2.SO^4H^2 + 2H^2O$.	Trouvé.
SO^3	11.08	11.49
$2H^2O$	4.98	4.58

Oxalate neutre d'apoquinamine. — Obtenu par un procédé analogue à celui qui donne le sel précédent, se sépare de cette solution, soit en prismes courts et épais, soit en cristaux granuleux, qui se dissolvent assez facilement dans l'eau bouillante, difficilement dans l'eau froide. Quand l'eau bouillante est en quantité insuffisante, la partie du sel non dissoute entre en fusion.

0gr.434 de sel desséché à l'air ont donné 0.009 de H^2O à 100 degrés et 0.085 de SO^4Ca.

L'oxalate a donc la formule $(C^{19}H^{22}N^2O)^2.C^2O^4H^2 + H^2O$.

	Calculé.	Trouvé.
C^2O^3	10.34	10.34
H^2O	2.58	2.07

Nitrate d'apoquinamine. — S'obtient en cristaux durs, granuleux, qui se dissolvent très-difficilement dans l'eau, facilement dans l'alcool et qui sont anhydres.

0gr.4045 de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.335 d'appoquinamine.

	Calculé pour $C^{19}H^{22}N^2O.NO^3H$.	Trouvé.
Apoquinamine	82.35	82.81

Tartrate neutre d'apoquinamine. — $(C^{19}H^{22}N^2O)^2.\ C^4H^6O^6 + x\ H^2O$, cristallise en prismes incolores groupés sous forme d'étoile et facilement solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide.

Quinate d'apoquinamine, $C^{19}H^{22}N^2O,\ C^7H^{12}O^6 + x\ H^2O$. — Obtenu par mélange de poids moléculaires égaux de base et d'acide en solution alcoolique, se sépare, pendant l'évaporation de cette solution, en jolis prismes incolores, qui se dissolvent difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'alcool.

Salicylate d'apoquinamine. — Obtenu de la même manière que le sel précédent, forme une masse amorphe, qui fond avec une extrême facilité.

Perchlorate d'apoquinamine. — Se forme lorsqu'on dissout la base dans de l'acide perchlorique aqueux. La solution se trouble pendant le refroidissement, et le sel finit par se séparer, en gouttelettes oléagineuses, incolores.

ACÉTYLEAPOQUINAMINE

On l'obtient en traitant, pendant quelques heures, l'apoquinamine, entre 60 et 80 degrés, par l'anhydride acétique. On mélange alors la solution avec de l'eau; on chasse une partie de l'acide libre — par évaporation, on sature ensuite par l'ammoniaque la solution restante et on agite avec de l'éther. Lorsque la solution éthérée a été lavée à l'eau, on l'évapore, et l'ester forme un résidu jaunâtre, amorphe.

C'est également de la même manière que l'on obtient l'ester, au moyen de la quinamine.

L'ester desséché à 100 degrés a la composition $C^{19}H^{21}(C^2H^3O)N^2O$.

0gr.216 de substance ont donné 0.5935 de CO^2 et 0.1455 de H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
C	75.00	79.91
H	7.14	7.48

L'ester, en solution alcoolique, ne modifie pas la couleur du papier de tournesol rouge. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, dans l'alcide sulfurique étendu et dans l'acide chlorhydrique étendu; il est précipité de ces dernières solutions, à l'état résineux, par un excès d'ammoniaque ou d'hydroxyde de potassium.

La solution de l'ester dans l'eau + 3 poids moléculaires d'acide chlorhydrique, donne, avec le perchlorure de platine, un précipité amorphe, d'un beau jaune orangé, se tassant peu à peu, qui a la composition :

$(C^{19}H^{21}[C^{2}H^{3}O]N^{2}O)^{2}, PtCl^{6}H^{2} + 2H^{2}O.$

0gr.3415 de substance desséchée à l'air ont donné 0.0095 de $H^{2}O$ à 115° C., et, par combustion, 0.0593 de Pt

	Calculé.	Trouvé.
Pt	17.60	17.36
$2H^{2}O$	3.21	2.78

Le *sel d'or* est un précipité jaune, floconneux, assez stable, qui se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique étendu.

QUINAMIDINE

On l'obtient, au moyen de la quinamine, ainsi que je l'ai dit plus haut, dans les circonstances les plus diverses. On l'obtient aussi en préparant la quinamicine (voir celle-ci). Voici le procédé de préparation qui semble donner les meilleurs résultats : On chauffe 4 grammes de quinamine avec 2 grammes d'acide tartrique et 18 grammes d'eau, en tube scellé, deux heures durant, à 130° centigrades; on mélange ensuite le contenu, encore chaud, des tubes, avec une solution saturée — de chlorure de sodium, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble laiteux permanent. Au bout de peu de temps, le chlorhydrate de quinamidine se sépare en cristaux incolores (mélangés de bitartrate de sodium), que l'on sépare en filtrant (1).

Le mélange cristallin est alors dissous dans l'eau chaude, et l'on précipite l'alcaloïde par la lessive de soude. Si l'on dissout dans une petite quantité d'alcool le résidu résineux, qui se solidifie au bout de peu de temps, la quinamidine cristallise peu à peu dans cet alcool, en petites aiguilles blanches qui s'agrègent en masses ressemblant à des choux-fleurs.

La quinamidine se dissout très-facilement dans l'alcool, peu dans le chloroforme et dans l'éther. Elle se sépare, quand on fait évaporer cette dernière solution, en lentilles cristallines. Elle fond à 93 degrés centigrades (sans correction); la masse fondue est presque incolore. La quinamidine ne paraît pas contenir d'eau de cristallisation.

0gr.263 de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.7035 de CO^{2} et 0.1845 de $H^{2}O$.

La composition de cette base correspond donc à la formule $C^{19}.H^{24}N^{2}O^{2}$.

	Calculé.	Trouvé.
C	73.07	72.95
H	7.69	7.79

La quinamidine est donc isomère avec la quinamine. Comme celle-ci, elle possède la propriété de donner, en solution chlorhydrique, un précipité rouge pourpre, avec le chlorure d'or; mais elle n'est pas capable de donner de l'apoquinamine, quand on la traite par l'acide chlorhydrique concentré. Le passage de l'un de ces alcaloïdes à son isomère tient apparemment à ce que la molécule d'eau, que nous avons vue sortir de la molécule de quinamine, lors de la formation de l'apoquinamine, est maintenant retenue avec force. Si la quinamidine est une base notablement plus forte que la quinamine, c'est sans doute aussi une conséquence du fait probable que nous venons d'énoncer. La quinamidine a une réaction fortement basique, et elle est précipitée très-imparfaitement, de sa solution dans les acides, par l'ammoniaque, le carbonate et le bicarbonate de sodium. Lorsque la solution est un peu étendue, il se produit même un précipité si l'on ajoute un grand excès des réactifs susdits. Par contre, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium, précipitent complètement l'alcaloïde.

La quinamidine se dissout, avec une couleur jaune safran, dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique étendu. Quand on chauffe cette dernière solution, elle se colore

(1) Dans la liqueur séparée par filtration, il se trouve encore une petite quantité de quinamidine, ainsi qu'un peu de quinamicine; cependant ces quantités peuvent être négligées.

rapidement en brun foncé; si alors on la verse dans l'eau froide, on obtient une solution rose magnifique, à fluorescence verte intense, mais qui ne tarde pas à se décolorer à la lumière solaire.

La quinamidine se dissout assez rapidement dans l'anhydride acétique; seulement cette solution est brune, et elle fournit par évaporation un corps que j'ai renoncé à étudier, à cause de ses propriétés peu intéressantes.

La quinamidine forme, avec les acides, des sels dont un certain nombre cristallise fort élégamment; je me bornerai à mentionner les suivants.

Chlorhydrate de quinamidine. — Cristallise en prismes compactes, incolores, qui se dissolvent facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool, peu dans l'eau froide, et qui sont insolubles dans une solution de chlorure de sodium. Tombe en efflorescence à l'air sec.

I. 0gr.269 ont donné, à 110° C., 0.0115 de H^2O
II. 0gr.2995 — 0.015 — et 0.115 de AgCl.
III. 0.2575 de substance desséchée à 110 degrés C., ont donné 0.617 de CO^2 et 0.177 de H^2O.

Le sel a donc la formule :

$$C^{19}H^{24}N^2O^2, HCl + H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I	II	III
Cl	9.68	....	9.49	....
H^2O	4.91	4.27	5.00	....
C	65.42	....	....	65.31
H	7.17	....	....	7.63

Le *chloroplatinate* est précipité de la solution aqueuse du chlorhydrate de quinamidine par la solution de platine, sous forme de flocons jaune pâle, qui se contractent bientôt et deviennent rouge foncé. Il se dissout peu dans l'eau, facilement dans les acides.

0gr.4192 de substance desséchée à l'air ont perdu dans l'exsiccateur 0.033 de H^2O; puis, à 110 degrés, ils ont encore perdu 0.005 de H^2O, ce qui fait en tout 0gr.038 de H^2O; ils ont donné, par combustion, 0.0725 de Pt.

Ces résultats conduisent à la formule :

$$(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, PtCl^6H^2 + 6H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
Pt	17.23	17.29
$6H^2O$	9.42	9.06

Bromhydrate de quinamidine. — On l'obtient en mélangeant la solution acétique de quinamidine avec une solution de bromure de potassium; on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes durs, incolores, assez facilement solubles dans l'eau, et qui perdent facilement leur eau de cristallisation dans l'exsiccateur.

0gr.3255 ont donné 0.014 de H^2O et 0.151 de AgBr.

	Calculé pour : $C^{19}H^{24}N^2O^2H.Br + H^2O$.	Trouvé.
Br	19.46	19.71
H^2O	4.37	4.30

Oxalate neutre de quinamidine. — On l'obtient en mélangeant 2 poids moléculaires de base et 1 poids moléculaire d'acide oxalique en solution alcoolique; il se sépare à l'état de masse granuleuse, par évaporation de la solution. Il se dissout assez facilement dans l'eau bouillante et cristallise en feuillets rhombiques pendant le refroidissement.

$0^{gr}.486$ de substance desséchée à l'air ont donné à 115° C., 0.046 de H^2O et ont été alors anhydres.

Ce résultat correspond à la formule :

$$(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, C^2O^4H^2 + 4H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
$4H^2O$	9.40	9.46

CHINAMICINE

De petites quantités de quinamicine se forment presque toujours, à côté de la quinamidine, quand la quinamine est chauffée avec des acides, à 130 degrés, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut. Elle se produit cependant en plus grande quantité quand on évapore, entre 60 et 80 degrés, une solution alcoolique de poids moléculaires égaux de base et d'acide sulfurique et qu'on chauffe le résidu, pendant quelques minutes, à 100 degrés. On obtient un rendement particulièrement avantageux, quand on a ajouté à la solution quelques gouttes de glycérine.

La réaction doit être considérée comme terminée, quand on ne peut plus déceler de quinamine dans le résidu (au moyen de la solution des bases dans l'éther).

On dissout alors le résidu dans l'eau froide, et l'on mélange du bicarbonate de sodium à cette solution; la quinamicine se précipite, mais la quinamidine reste de préférence en solution. On lave le précipité à l'eau froide, puis on le dissout dans l'acide acétique, et l'on précipite de nouveau l'alcaloïde par le bicarbonate. On recommence cette manipulation jusqu'à ce que l'alcaloïde, dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, donne avec le chlorure d'or un précipité jaune floconneux, ne s'altérant pas en quelques heures. Un mélange de quinamidine ferait apparaître la coloration propre à cette substance.

La quinamicine pure est enfin précipitée de la solution acétique, par un excès d'ammoniaque, en flocons bruns qui deviennent bientôt cristallins. Sous cette dernière forme, elle fond à 109° centigrades (sans correction); quand elle est amorphe, elle fond à quelques degrés plus bas.

Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; il ne paraît guère que par évaporation de ces solutions on puisse l'obtenir autrement qu'à l'état amorphe.

Sa composition correspond à la formule $C^{19}H^{24}N^2O^2$.

I.	$0^{gr}232$ de substance desséchée à 100° ont donné		0.620	de CO^2	et	0.1575	de H^2O.
II.	0.2425	—	—	0.6475	—	0.1675	—
III.	0.220	—	—	0.5895	—	0.155	—
IV.	0.193	—	—	0.5175	—	0.1335	—

	Calculé pour : $C^{19}H^{24}N^2O^2$.	Trouvé. I	II	III	IV
C	73.07	72.88	72.82	73.02	73.12
H	7.69	7.54	7.67	7.82	7.68

La quinamicine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique fortement concentré et est capable de le neutraliser. L'ammoniaque, la lessive de soude, la solution de carbonate de sodium et la solution de bicarbonate produisent, dans la solution neutre, des précipités floconneux qui sont insolubles dans un excès du corps précipitant.

Quand on ajoute à la solution chlorhydrique une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de quinamicine se sépare en prismes, pendant l'évaporation de cette solution; autrement, on n'obtient qu'un résidu amorphe. Ce dernier se dissout très-facilement dans l'eau froide; mais si l'on chauffe cette solution, elle se trouble et il se sépare, semble-t-il, un peu d'alcaloïde.

Cette solution donne, avec le salicylate et l'oxalate d'ammonium, avec l'iodure et le bromure de potassium, ainsi qu'avec le chlorure de sodium, des précipités blancs, floconneux. Les acides eux aussi, par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu

et l'acide nitrique étendu, y produisent des précipités. Le chlorure d'or produit un précipité floconneux jaune, amorphe, qui est assez stable, mais qui cependant n'invite pas à l'analyse.

Le *chloroplatinate,* que l'on obtient par l'emploi du chlorure de platine sous forme d'un précipité amorphe, jaune, floconneux, est au contraire propre à cet usage; sa composition correspond à la formule :

$$(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, PtCl^6H^2 + 3H^2O$$

(quand il est desséché à l'air).

0gr.3383 ont donné, à 110° C., 0.0175 de H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
$3H^2O$	4.95	5.02

Le sel desséché à 110 degrés a donné, par combustion :

I. Pour 0gr.5695, 0.108 de Pt.
II. Pour 0gr.3203, 0.0595 —

	Calculé pour $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2.PtCl^6H^2$	Trouvé. I	Trouvé. II
Pt	19.02	18.96	18.58

PROTOQUINAMICINE

La protoquinamicine se produit quand on chauffe peu de temps, entre 120 et 130 degrés, la combinaison de poids moléculaires égaux de quinamicine et d'acide sulfurique, que l'on obtient en mélangeant les deux corps et évaporant la solution. La masse prend une coloration brun foncé et devient presque insoluble dans l'eau même bouillante, tandis que la substance employée s'y dissout. Cependant on peut amener l'alcaloïde en solution en faisant digérer la masse difficilement soluble — avec de l'acétate de baryte et un peu d'acide acétique, et on peut obtenir l'alcaloïde lui-même au moyen d'un excès d'ammoniaque ou de bicarbonate de sodium.

Pour le purifier, on le dissout à plusieurs reprises dans l'acide acétique et on le précipite par l'ammoniaque. On l'obtient de cette manière en flocons bruns qui, après dessication à l'air, forment une masse brun noir:

I. 0gr.2385 de substance desséchée à 100 degrés ont donné 0.626 de CO^2 et 0.149 de H^2O
II. 0gr.2702 — — 0.716 — 0.174 —

Je déduis de ces nombres la formule $C^{17}H^{20}N^2O^2$ avec laquelle concorde aussi la teneur en platine du sel correspondant.

	Calculé.	Trouvé. I	Trouvé. II
C	71.83	71.58	72.26
H	7.04	6.94	7.15

Le *sel de platine* est un précipité brun floconneux; le perchlorure de platine le produit dans la solution chlorhydrique étendue de cet alcaloïde; après lavage à l'eau froide et dessiccation à l'air, il forme une masse brune.

0gr.4929 de substance desséchée à 100 degrés ont donné, à la combustion, 0.1001 de platine.

	Calculé pour $(C^{17}H^{20}N^2O^2)^2PtCl^6H^2$.	Trouvé.
Pt	20.12	20.31

La formation de la protoquinamicine aux dépens de la quinamicine se rattacherait à

une élimination de C^2H^4 hors de cette dernière. Cependant, n'ayant pu découvrir ce que devient C^2H^4 dans ce processus, je ne puis donner qu'avec réserve la formule $C^{17}H^{20}N^2O^2$, vu les propriétés peu tranchées que possède cette substance.

A ce qui précède, je rattache, sous forme de tableau, les résultats que j'ai obtenus dans l'examen optique de quelques-uns de ces corps. Dans ce tableau, p désigne la quantité pondérale de la substance active dans 100 centimètres cubes, A le pouvoir rotatoire $(\alpha)^n$ de cette substance dissoute dans de l'alcool à 97 volumes pour 100; V le pouvoir rotatoire dans l'eau et dans certaine quantité d'acide chlorhydrique; n désigne alors la quantité d'acide chlorhydrique en poids moléculaire. La température d'expérience a été en moyenne 15° centigrades.

DÉSIGNATION DE LA SUBSTANCE	P	A	p	n	W
Quinamine	2	+ 104°.5	2	1	+ 116°.0
$C^{19}H^{24}N^2O^2$	»	»	2	3	+ 117°1
Chlorhydrate de quinamine : $C^{19}H^{24}N^2O^2.HCl + H^2O$	2	+ 118°.1	2	0	+ 100°.0
Bromhydrate de quinamine : $C^{19}H^{24}N^2O^2.HBr + H^2O$	»	»	4	0	+ 88°.2
Quinamidine : $C^{19}H^{24}N^2O^2$	2	+ 4°.5	»	»	»
Chlorhydrate de quinamidine : $C^{19}H^{24}N^2O^2.HCl + H^2O$	»	»	2	0	0
Quinamicine : $C^{19}H^{24}N^2O^2$	2	+ 38°.1	2	3	+ 47°.0
Apoquinamine : $C^{19}H^{24}N^2O$	2	0	2	1 1/10	— 28°.4
	»	»	2	3	— 29°.1
	»	»	2	10	— 30°.0
Acétylapoquinamine : $C^{19}H^{24}(C^2H^3O)N^2O$	2	0	2	10	— 31°.2

Thomsen a récemment émis une hypothèse (1) selon laquelle la quinamine renferme 2 atomicités saturées par de l'hydrogène ; il n'en serait pas ainsi pour les alcaloïdes plus communs du quinquina : la quinine, la cinchonine et leurs isomères; ce serait précisément pour ce motif que cette dernière en solution acide agit plus fortement qu'en solution neutre sur le plan de la lumière polarisée. Voici la valeur de cette différence quand on emploie 1 et 3 poids moléculaires d'acide chlorhydrique, telle que je l'ai déjà indiquée (2).

Quinine.............	113°.49
Conquinine..........	97°.92
Cinchonidine	57°.34
Cinchonine..........	57°.58

Cette hypothèse s'appliquerait à l'apoquinamine, car elle ne présente aucune différence avec la cinchonine en ce qui concerne la formule empirique, et, par conséquent, elle devrait présenter, en solution neutre ou en solution acide, une différence analogue à celle que présente la cinchonine.

Malheureusement, je n'ai pas pu préparer une solution d'apoquinamine dans l'acide chlorhydrique, complètement neutre au point de vue stœchiométrique, et, par suite, il m'a fallu prendre un peu plus d'acide chlorhydrique que 1 poids moléculaire. Cependant je me suis convaincu que le pouvoir rotatoire de notre alcaloïde n'en était pas notablement altéré.

L'expérience apprend toutefois que, sous ce rapport, l'apoquinamine se comporte au-

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIV, p. 31.
(2) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXII, p. 158.

trement que son isomère la cinchonine, bien qu'elle concorde encore avec cette dernière en ce qu'elle renferme un groupe d'hydroxides, en ce qu'elle est $C^{19}H^{21}N^2OH$. L'hypothèse de Thomsen ne s'applique donc pas à l'apoquinamine. Il faudrait la rejeter également pour la quinamine, parce que cet alcaloïde se comporte comme l'apoquinamine.

En ce qui concerne les relations de l'apoquinamine et de la quinamine, il est vraisemblable, d'après mes expériences, que l'apoquinamine ne dérive pas directement de la quinamine, mais d'un produit de transformation moléculaire de cette dernière, je veux dire de la quinamicine. Cependant je n'ai réussi d'aucune manière à observer ce produit intermédiaire soupçonné, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur la quinamine. Par conséquent, nous devons admettre que si, dans cette réaction, il se formait de la quinamicine, celle-ci se décomposerait immédiatement en eau et en apoquinamine.

En outre, mes expériences m'ont appris que la quinamine n'a aucune parenté avec les alcaloïdes plus communs du quinquina, tels que la quinine, ou la cinchonine, ou leurs isomères, et que, par conséquent, elle n'a qu'un caractère commun avec eux : sa présence dans certaines écorces de quinquina.

Nouveaux sels de platine.

Par O. Hesse.

J'ai dit depuis longtemps déjà (1) que la cinchonicine forme, avec le perchlorure de platine, un sel contenant moins de platine que le chloroplatinate du même alcaloïde considéré comme son sel normal. Récemment, on a obtenu avec la cinchonine (2) une substance analogue et on a, en même temps, émis l'hypothèse qu'en modifiant convenablement l'expérience, on n'obtiendrait que des sels neutres de platine des alcaloïdes en question.

La préparation de tels sels réussit avec une extrême facilité ; il suffit de mélanger de chlorure double de platine et de sodium la solution aqueuse faiblement chauffée du chlorhydrate neutre de quinine, de cinchonine, de conquinine, de cinchonidine et d'homocinchonidine. En ce qui concerne ces trois derniers alcaloïdes, on peut aussi employer leurs sulfates neutres. Les sels que l'on désire se précipitent ; ils sont généralement presque insolubles dans l'eau froide. Le *sel double de platine et de quinine* est un précipité amorphe, orangé, dont la composition correspond à la formule $(C^{20}H^{24}N^2O^2), PtCl^6H^2 + 3H^2O$.

0gr.572 de substance desséchée à l'air ont donné 0.028 de H^2O à 120° C., et à la combustion, 0.100 de Pt.

	Calculé.	Trouvé.
Pt............	17.69	17.48
$3H^2O$........	4.84	4.72

Le *sel double de platine et de conchinine* $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, PtCl^6H^2 + 3H^2O$ forme des aiguilles orangées brillantes.

0gr.5625 de substance desséchée à l'air ont donné à 120° C., 0.026 de H^2O, et, à la combustion, 0.0998 de Pt.

	Calculé.	Trouvé.
Pt............	17.69	17.74
$3H^2O$.........	4.84	4.62

Le *sel double de platine et de cinchonidine* $(C^{19}H^{22}N^2O)^2, PtCl^6H^2 + 2H^2O$ forme de petits prismes orangés :

---

(1) *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXVIII, p. 259.
(2) *Ibidem*, t. CCV, p. 214.

0gr.522 de substance desséchée à l'air ont donné, à 120° C., 0.018 de H^2O et, à la combustion, 0.099 de Pt.

	Calculé.	Trouvé.
Pt	19.02	18.97
$2H^2O$	3.46	3.45

Le *sel double de platine et d'homocinchonidine* forme également de petits prismes orangés:

0gr.5565 de substance desséchée à l'air ont donné, à 120° C., 0.020 de H^2O et, à la combustion, 0.106 de Pt.

	Calculé.	Trouvé.
Pt	19.02	19.04
$2H^2O$	3.46	3.59

Le *sel double de platine et de cinchonine* est obtenu sous forme d'un précipité amorphe, mais se transformant bientôt en petits cristaux orangés présentant la composition $(C^{19}H^{22}N^2O)^2, PtCl^6H^2$. Le sel desséché à l'air est donc anhydre.

0gr.709 de substance desséchée à l'air ont donné à la combustion 0.140 de Pt.

	Calculé.	Trouvé.
Pt	19.71	19.74

Ce sel de platine diffère donc du chloroplatinate neutre qui a été décrit il n'y a pas longtemps; cette circonstance dépend sans doute du mode de préparation.

SUR LA CONQUINAMINE

Par M. O. Hesse.

(Extrait des *Annalen der Chemie*, t. CCIX, fascicule 1.)

En préparant de la quinamine au moyen d'écorce *repoussée* (1) (*nachgewachsener Rinde*) de Cinchona succirubra, j'ai remarqué, il y a plusieurs années, que les lessives mères alcooliques laissaient déposer des cristallisations particulières constituées, ainsi que me l'a montré l'analyse, par un nouvel alcaloïde.

Plus tard, passant en revue les alcaloïdes du quinquina (2), j'ai brièvement décrit cet alcaloïde sous le nom de *conquinamine* et j'ai fait remarquer que, vraisemblablement, il accompagne toujours la quinamine dans l'écorce du quinquina en question. Cette hypothèse s'est vérifiée jusqu'à présent; il a même été possible de constater la présence de cet alcaloïde à côté de la quinamine dans les lessives mères du sulfate de quinine, ainsi que cela a déjà été dit récemment (3).

Voici en quoi consistait ma première méthode de préparation de la conquinamine: Je chauffai la lessive mère alcoolique de la quinamine, j'y ajoutai de l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle commençât à se troubler, puis je l'abandonnai quelques jours, après lesquels je trouvai dans la partie inférieure du récipient une couche résineuse constituée par des alcaloïdes amorphes, dans laquelle faisaient saillie de longs prismes brillants de conqui-

(1) L'un des nombreux procédés d'exploitation des quinquinas consiste à détacher du tronc des bandes étroites d'écorce, alternant avec des bandes analogues qu'on laisse intactes. On recouvre les plaques lésées de mousse etde substances semblables et elles régénèrent plus tard une écorce que je nomme *nachgewachsener Rinde*. Dans le commerce anglais, cette écorce porte le nom, que nous ne saurions accepter, de *Renewed bark*.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. X, p. 2152.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCVII, p. 289.

namine, mélangés de petites aiguilles minces de quinamine. En choisissant les cristaux séparés de la masse visqueuse, ou en les lavant avec de l'alcool à 60 pour 100, on arrivait à séparer assez bien les deux espèces. Plus tard cependant, après avoir reconnu les propriétés du nouvel alcaloïde, je suis arrivé à l'isoler par un procédé chimique.

La conquinamine reste, ainsi qu'il a déjà été dit, dans la lessive mère alcoolique de la quinamine. On évapore ce liquide et on fait bouillir à plusieurs reprises le résidu avec de la ligroïne; la conquinamine et une partie des bases amorphes se dissolvent. On laisse refroidir et une grande partie des bases amorphes en solution se déposent. On traite par l'acide acétique étendu la solution de ligroïne qui reste alors et on la précipite au moyen de lessive de soude étendue; il se forme en grande quantité un précipité résineux; pour éliminer la solution saline ou sodique qu'il a entraîné, on le pétrit avec de l'eau chaude, puis on le dissout à chaud dans l'alcool, on le sature d'acide nitrique étendu de son volume d'eau et on abandonne cette solution quelques jours. Pendant ce temps le nitrate de conquinamine cristallise; on l'obtient à l'état de pureté en le soumettant à de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante. Si l'on dissout le sel purifié dans de l'alcool chaud à 60 pour 100 et que l'on y ajoute de l'ammoniaque, de la quinamine absolument pure se sépare pendant le refroidissement de la solution.

Dans l'alcool chaud à 60 pour 100, la conquinamine cristallise en longs prismes brillants à quatre pans; dans l'éther et la ligroïne, en prismes compactes. Elle se dissout dans ces liquides bien plus facilement que la quinamine. Elle se dissout avec une facilité extraordinaire dans le choloroforme, mais elle ne se dissout presque pas dans l'eau. Elle fond à 121 degrés (sans correction) (1) et se prend par le refroidissement en une masse cristalline rayonnée.

La conquinamine cristallise sans eau. Sa composition correspond, comme je l'ai déjà dit en 1877, à la formule, $C^{19}H^{24}N^2O^2$.

I.	0gr.2255 de substance desséchée à 100° ont donné			0.6055 de CO^2	et	0.159 de H^2O.	
II.	0gr.2071	—	—	0.555	—	0.145	—
III.	0gr.2016	—	—	0.540	—	0.1405	—

	Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O^2$.	Hesse (1877). I	II	III	Oudemans (1880).		
C.......	73.07	73.23	73.08	73.04	72.8	73.1	73.0
H......	7.69	7.83	7.77	7.74	8.0	8.0	7.9
N......	8.97	.....	.....	.....	....	....	9.3

C'est en transformant cet alcaloïde en apoquinamine que j'avais déjà reconnu l'exactitude de cette formule, confirmée depuis par Oudemans. (2) Si en effet on fait bouillir, pendant quelques minutes seulement, de la conquinamine avec de l'acide chlorhydrique de densité 1.125, cette conquinamine se décompose, comme la quinamine, en apoquinamine et en eau:

$$C^{19}H^{24}N^2O^2 = C^{19}H^{22}N^2O + H^2O$$

Du reste la conchinamine ressemble complétement à la quinamine par ses autres propriétés; aussi les indications données pour ce dernier alcaloïde s'appliquent-elles également à la conquinamine.

SELS DE CONQUINAMINE

Les sels de cet alcaloïde ont, eux aussi, beaucoup de caractères communs avec les sels de quinamine. Généralement les sels neutres cristallisent avec plus de facilité, ce qui les distingue avantageusement des sels de quinamine correspondants.

(1) Dans ma communication provisoire sur la conquinamine, j'ai indiqué 123° C.; c'est là le point de fusion *corrigé*.

(2) *Verslagen en Medeelingen der koninklyke Akademie van Wetenschappen*, 2e série, t. XIV. p. 360 à 388.

Comme la conquinamine en solution alcoolique présente une réaction fortement basique, tandis que ses sels neutres sont indifférents au papier de tournesol, on peut préparer ces sels directement en neutralisant la base par l'acide approprié en solution alcoolique.

Une partie de ces sels ont déjà été étudiés par Oudemans, mais parfois avec d'autres résultats.

Chlorhydrate de conquinamine. — Ce chlorhydrate cristallise, contrairement aux assertions de Oudemans, avec une facilité extraordinaire. Il forme des cristaux octaédriques volumineux pour des quantités de liquide relativement faibles. Il se dissout assez facilement dans l'eau, très-facilement dans l'alcool et il est anhydre.

0gr.415 de substance desséchée à 100° ont donné 0.170 de AgCl

	Calculé pour $C^{19}H^{24}N^2O^2.HCl$.	Trouvé.
	—	—
Cl...............	10.18	10.13

La solution aqueuse du chlorhydrate donne avec le chloroplatinate de sodium un précipité jaune floconneux qui se dissout peu dans l'eau froide, mais abondamment dans l'acide chlorhydrique étendu.

0gr.4205 du sel desséché à l'air ont donné, à 120° C. 0.014 de H^2O, et par combustion, 0.0767 de Pt.

	Calculé pour $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2.PtCl^6H^2 + 2H^2O$	Trouvé.
	—	—
Pt............	18.40	18.24
$2H^2O$.........	3.35	3.33

Le chloroplatinate de conchinamine a donc exactement la même composition que le sel correspondant de quinamine. Oudemans admet également ici une autre teneur en eau.

Quand on mélange la solution aqueuse du chlorhydrate avec du perchlorure de platine, on obtient bien le même sel, mais il se précipite incomplétement, parce que l'acide chlorhydrique qui devient libre agit sur le chloroplatinate pour le dissoudre.

Le chlorhydrate donne, en outre, avec le perchlorure d'or un précipité jaune floconneux qui devient rapidement rouge pourpre.

Avec le bichlorure de mercure, il se produit un précipité blanc floconneux qui se dissout facilement dans l'eau froide. Si à cette solution on ajoute un peu d'acide chlorhydrique étendu, la combinaison mercurielle se reprécipite en flocons, mais ceux-ci se redissolvent si on continue à ajouter de l'acide chlorhydrique.

L'iodure double de mercure et de potassium produit, même dans les solutions fortement étendues du chlorhydrate, un précipité blanc floconneux qui ne disparaît pas par l'addition d'acide chlorhydrique même en excès.

Iodhydrate de conquinanime, $C^{19}H^{24}N^2O^2$, HI. — On le prépare en mélangeant la solution acétique de l'alcaloïde avec une solution d'iodure de potassium; il cristallise en prismes anhydres assez facilement solubles dans l'eau froide.

Nitrate de conquinamine. — Il cristallise de sa solution aqueuse, étendue, sous forme de prismes allongés, et de sa solution aqueuse concentrée, sous forme de prismes courts et massifs difficilement solubles dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'alcool. Il est également anhydre.

Comme le sel précédent, il a déjà été analysé exactement par Oudemans.

Quinate de conquinamine, $C^{19}H^{24}N^2O^2,C^7H^{12}O^6 + 2\ H^2O$. — Cristallise en longs prismes incolores, qui se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'eau, mais qui s'effleurissent un peu à l'air. A 100 degrés il devient anhydre.

0gr.2985 de sel non effleuri, desséché à l'air, ont donné, à 100° C., 0.0205 de H^2O.

	Calculé.	Trouvé.
	—	—
$2H^2O$...........	6.66	6.93

Salicylate de conquinamine. — Il s'obtient par le mélange de poids moléculaires égaux d'acide salycilique et de conquinamine; il reste à l'état amorphe quand on évapore cette solution et se dissout facilement dans l'alcool, très-peu dans l'eau.

Sulfate neutre de conquinamine $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, SO^4H^2$. — Cristallise très-facilement en prismes incolores, généralement très-grands, qui se dissolvent aisément dans l'alcool et dans l'eau. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

0gr.4019 de substance desséchée à 100° ont donné 0.1325 de SO^4Ba.

	Calculé.	Trouvé.
SO^3	11.08	11.31

Oxalate neutre de conquinamine $(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2, C^2H^2O^4 + 3H^2O$. — A été obtenu sous la forme indiquée par Oudemans. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'eau bouillante, difficilement dans l'eau froide. Son eau de cristallisation se dégage peu à peu lorsqu'on chauffe le sel à 95 degrés après l'avoir concassé.

Le sel déshydraté chauffé à 105 degrés fond et se transforme d'abord en oxalate de quinamicine, puis d'apoquinamine. Naturellement il se dégage encore deux molécules de H^2O conformément à l'équation:

$$(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2 . C^2H^2O^4 = (C^{19}H^{22}N^2O)^2, C^2H^2O^4 + 2H^2O$$

Quand on reprend par l'eau bouillante le résidu de la fusion et qu'on laisse ensuite refroidir, le sel d'apoquinamine cristallise.

0gr.2366 ont donné, à 95° C., 0.016 de H^2O, puis après précipitation par $CaCl^2$, etc., 0.0415 de SO^4Ca.

	$(C^{19}H^{24}N^2O^2)^2 . C^2H^2O^4 + 3H^2O$.	Trouvé.
C^2O^3	9.37	9.28
$3H^2O$	7.03	6.76

Oxalate acide. — On l'obtient en dissolvant des poids moléculaires égaux de base et d'acide dans l'alcool. Après évaporation il reste à l'état amorphe et est très-enclin à se décomposer.

Les combinaisons analogues avec les autres acides bibasiques se comportent de la même manière.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA CONQUINAMINE

La conquinamine, comme je l'ai déjà dit antérieurement, est optiquement active. Pour $T = 15$ degrés et $P = 1.8$ dans de l'alcool à 97 pour 100 en volume, j'ai obtenu autrefois $\alpha = + 200$ degrés.

Mes expériences postérieures, exécutées avec une substance purifiée de la manière qui a été indiquée plus haut, ont donné une valeur un peu plus élevée. Les résultats concordent en partie avec ceux que Oudemans a depuis obtenus dans les mêmes recherches.

J'ai trouvé en effet, pour $t = 15$ degrés.

P = 2	de conquinamine dissoute	dans de l'alcool à 97 volumes pour 100 :	$\alpha = +$	204°.6
= 2	—	chloroforme	—	184°.5
= 2	—	Eau + 1 molécule de HCl	—	229°.1
= 2	—	Eau + 3 molécules de HCl	—	230°.0
= 4	—	Eau + 3 molécules de HCl	—	230°.0
= 4	de chlorhydrate de conquinamine.	Eau	—	205°.3
= 4	—	Alcool à 97 volumes pour 100	—	206°.4

La conquinamine en solution acide présente donc presque exactement le même pouvoir rotatoire qu'en solution neutre. Oudemans, qui a observé le même phénomène, croit pouvoir le rattacher à la basicité de notre alcaloïde. Cette hypothèse d'Oudemans est cependant erronée; car il y a des bases qui en solution acide et en solution neutres (au sens atomique du mot) ne présentent pas de différence notable dans leur pouvoir rotatoire,

tout en étant biacides. Comme exemple de ce genre on peut citer l'hydrochlorapocinchonine.

En comparant les résultats ci-dessus avec les résultats correspondants que j'ai obtenus précédemment avec la quinamine, on constate en outre que la différence des pouvoirs rotatoires de la quinamidine et de la quinamine dans l'alcool à 97 vol. pour 100 est exactement la moitié de celle que l'on observe entreles pouvoires rotatoires de la quinamidine et de la conquinamine.

Ce fait pourrait plaider en faveur de l'exactitude de la seconde loi de Krecke (1) que Thomsen (2) a récemment remise en lumière, si, en comparant les propriétés optiques, des chlorhydrates correspondants, on ne constatait pas que les différences en question sont purement fortuites.

Toutefois le même fait conduisait à supposer que la quinanime était un produit intermédiaire entre la conquinamine et la quinamidine.

Il a fallu renoncer également à cette hypothèse, car toujours, dans de nombreuses expériences, ayant pour objet d'arrêter à mi-chemin la modification susdite de la conquinamine, la moitié environ de la substance employée était encore inaltérée, tandis que le reste était transformé en quinamidine.

Je conclus donc: la conquinamine et la quinamine, sont deux bases isomères, qui, il est vrai, se modifient toutes deux avec la même facilité et dans le même sens, mais qui cependant ne possèdent pas la faculté de se transformer l'une dans l'autre.

UN NOUVEAU DÉRIVÉ DE LA QUININE

Par EDWARD-H. RENNIE, M.-A. (Sydney), B. Sc. (London) (3).

D'après le *Dictionnaire de Chimie de Watt* (volume 5, p. 18), la quinine se dissout dans l'acide nitrique froid concentré sans coloration (Riegel), et sans former d'acide picrique (Liebig), mais c'est à ces seules observations que l'action semble avoir été étudiée.

On a entrepris les expériences ci-dessous en vue de déterminer l'action d'un mélange des acides nitrique et sulfurique concentrés sur la quinine.

Ajoute-t-on une forte dose d'hydrate de quinine à un mélange de ces acides énergiques, le liquide s'échauffe rapidement, et une vive réaction a lieu avec dégagement abondant de vapeurs rouges. D'autre part, ajoute-t-on l'alcaloïde en petites quantités à la fois, le liquide se maintenant à froid, il se dissout avec dégagement faible ou nul de gaz, et le liquide apparaît jaune rougeâtre. Peut-être dans ce dernier cas se forme-t-il un dérivé azoté ; aussi on a fait dissoudre une quantité considérable d'hydrate de quinine dans un mélange composé, à volumes égaux, d'acides nitrique et sulfurique purs concentrés, ainsi qu'il est dit plus haut, puis on a laissé reposer le tout pendant un certain temps, ensuite on l'a fortement dilué dans l'eau et on a ajouté de l'ammoniaque en excès. Immédiatement est tombé au fond un précipité volumineux jaune brunâtre amorphe. Après avoir reconnu que ce corps ne possède pas les propriétés de la quinine ordinaire, on a recueilli la masse du précipité sur un filtre, on l'a bien lavée à l'eau, enfin on l'a agitée et lavée à l'éther pour éliminer toute quinine pure. On l'a fait sécher, d'abord sur de l'acide sulfurique, enfin à 100 degrés.

Tous les efforts pour cristalliser la substance ainsi préparée ont été inutiles. Elle est facilement soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau ou l'éther. Elle se dissout fort bien dans les acides, mais ne forme pas de sels cristallisables. Sa solution dans

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVI, p. 93.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIII, p. 2267
(3) *Journal de la Société chimique*, octobre 1881. — (Laboratoire du Collège royal de chimie).

l'acide chlorhydrique donne avec le chlorure de platine un précipité jaune brunâtre, lequel, cependant, semble être très-instable. Elle ne présente pas la réaction de la quinine avec l'eau de chlore et l'ammoniaque. Chauffée à plus de 200 degrés, elle se décompose subitement, en dégageant beaucoup de gaz.

Les analyses de deux échantillons préparés à part l'un de l'autre, desséchés à 100 degrés, ont fourni les résultats suivants:

A.	0gr.1074	grammes contenaient	0.0554	H^2O.
	»	— —	0.2195	CO^2.
	0gr.1160	— —	0.0616	H^2O
	»	— —	0.2370	CO^2.
B.	0gr.1036	— —	0.0550	H^2O.
	»	— —	0.2122	CO^2.

Deux déterminations d'azote relatives à l'échantillon A ont donné 13,12 et 13,52 pour 100 d'azote. Une étude plus approfondie a fait voir qu'en chauffant à 100 degrés on ne chasse pas la totalité de l'eau: une température de 120 à 130 degrés est nécessaire à cet effet.

Les déterminations d'eau ont été effectuées en chauffant la substance à une température de 120 à 130 degrés dans un bain d'air, jusqu'à poids constant; on a eu les résultats suivants:

A.	0gr.2238 grammes ont perdu	0.0096	=	4.29 pour 100.
B.	0gr.5751 —	0.0250	=	4.34 —

En comparant les chiffres ci-dessus, on voit qu'ils concordent joliment avec ceux qui se rapportent au monohydrate de dinitroquinine:

$$C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2H^2O.$$

	Théorie.	Trouvé. A		Trouvé. B
C	55.55	55.74	55.77	55.86
H	5.55	5.73	5.90	5.89
N	12.97	13.12	13.52	»
H^2O	4.20	4.29		4.34

Les analyses de divers échantillons du sel de platine ont donné des résultats nullement satisfaisants. En fait, il était évident que ce sel, comme les autres sels de la base, est très-instable, étant plus ou moins décomposé dans le procédé du lavage et de la dessiccation.

La nature non cristallisable de la substance et de ses sels, ainsi que le manque par là de certitude au sujet de la pureté du produit obtenu, enveloppent naturellement les conclusions d'une apparence douteuse; mais la manière dont ce corps se comporte généralement induit clairement à un dérivé azoté, tandis que la connexité bien étroite des chiffres obtenus avec la théorie, rapprochée du fait qu'un groupe azoté plus ou moins grand formerait une différence de 5 ou 6 pour 100 dans la proportion de carbone, donne au moins comme probable que la base est réellement une dinitroquinine.

Les efforts tentés en vue de préparer un composé-*amido* analogue ont échoué jusqu'à présent.

SUR UN NOUVEL ALCALOIDE DES QUINQUINAS

Note de M. Arnaud, présentée à l'Académie par M. Wurtz

« Les premiers alcaloïdes isolés à l'état de pureté des écorces de quinquina furent la cinchonine et la quinine, par Pelletier et Caventou, en 1820. Plus tard, d'autres expérimentateurs préparèrent deux nouveaux alcaloïdes: la quinidine, isomère de la quinine, et la

cinchonidine, isomère de la cinchonine; contestés, puis admis de nouveau, ces alcaloïdes furent bien étudiés et exactement définis par les beaux travaux de M. Pasteur. Pelletier et Corriol avaient signalé dans certaines écorces la présence d'un alcaloïde spécial qu'ils appelèrent *aricine*; M. Hesse, dans de nouvelles recherches, cofirma l'existence et la composition données à cette base. En 1872, M. Hesse découvrit la quinamine et un isomère, la conquinamine, dans les quinquinas cultivés dans l'Inde. Enfin MM. Willm et Caventou ont obtenu, par oxydation de la cinchonine par le permanganate de potassium, l'hydrocinchonine, ne différant de la cinchonine que par 2 atomes d'hydrogène en plus. C'est également la composition du nouvel alcaloïde qui fait l'objet de la Note que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie. La nouvelle base diffère complètement, par ses propriétés physiques et chimiques, de l'hydrocinchonine: je propose de l'appeler *cinchonamine*, rappelant ainsi ses rapports de composition avec la cinchonine et avec la quinamine.

Je constatai la présence de la cinchonamine dans une écorce très dense, d'un rouge brun foncé, à cassure résineuse, provenant de la province de Santander (États-Unis de Colombie); ce quinquina ne ressemble pas à ceux importés ordinairement de ces régions. La cinchonamine existe dans cette écorce simultanément avec la cinchonine, fait sur lequel j'insiste. La teneur en alcaloïdes est de 0,8 à 1 pour 100 de cinchonine, et 0,2 de cinchonamine. Afin d'en extraire les alcaloïdes, l'écorce est traitée par un lait de chaux; ce mélange, séché à la température ordinaire, est épuisé par l'alcool concentré bouillant; après distillation, le résidu est repris par l'acide chlorhydrique étendu en excès. Le chlorhydrate de cinchonamine, peu soluble à froid, cristallise, tandis que le chlorhydrate de cinchonine reste en solution. C'est sur cette propriété que repose la séparation.

La cinchonamine est insoluble dans l'eau froide; elle cristallise en prismes incolores, brillants et anhydres de sa solution alcoolique bouillante, en fines aiguilles de sa solution éthérée chaude ou par évaporation spontanée. 1 partie se dissout dans 100 parties d'éther (densité 0, 720) à 17 degrés. A la même température, 1 partie se dissout dans 31,6 d'alcool à 90 degrés. Elle fond au-dessous de 195 degrés, se solidifie par refroidissement en une masse transparente amorphe. En solution alcoolique, elle ramène au bleu le tournesol rouge. Elle est dextrogyre dans l'alcool à 93 degrés $[\alpha]_D = +117°. 9$. Les sels en solution sont précipités par la potasse, l'ammoniaque. Elle neutralise parfaitement les acides en formant des sels peu solubles en général. Enfin elle est légèrement amère. Les sels, en solution acide, ne sont pas fluorescents.

Le chlorhydrate $C^{19}H^{24}Az^2O, HCl + H^2O$ cristallise très facilement en prismes ou lames prismatiques, peu solubles dans l'eau froide, bien moins dans l'eau accidulée par l'acide chlorhydrique.

Le chloroplatinate $2(C^{19}H^{24}Az^2O, HCl)PtCl^4$, poudre jaune clair, cristalline, obtenue par précipitation d'un sel de cinchonamine en solution acide par un excès de bichlorure de platine, est presque insoluble dans l'eau pure et dans l'eau acidulée.

Le sulfate séché à 100 degrés $(C^{19}H^{24}Az^2O)^2SO^4H^2$, très soluble dans l'eau, cristallise bien dans l'alcool; en solution aqueuse, il se dépose par évaporation à l'état résineux amorphe.

L'azotate, précipité cristallin, est presque insoluble dans l'acide azotique dilué.

L'iodhydrate, l'acétate sont très peu solubles dans l'eau froide; ils sont également cristallins.

Le sulfate en solution acide est dextrogyre; mais le pouvoir rotatoire de l'alcaloïde se trouve considérablement diminué, car $[\alpha]_D = +45°, 5$ à 16 degrés, au lieu de $+117°,9$, pouvoir rotatoire de l'alcaloïde en solution alcoolique.

Les résultats des analyses élémentaires de la cinchonamine et des analyses de ses sels s'accordent bien avec la formule $C^{19}H^{24}Az^2O$, et aussi avec la formule $C^{20}H^{26}Az^2O$. Si donc on admet la formule $C^{19}H^{22}Az^2O$ pour la cinchonine, on doit admettre, pour la cinchonamine, $C^{19}H^{24}Az^2O$; car il résulte d'analyses comparatives de cinchonine que ces deux bases ne diffèrent que par 2 atomes d'hydrogène en plus dans la cinchonamine, qui, d'un

autre côté, ne diffère de la quinamine de M. Hesse que par 2 atomes d'oxygène en moins. Voici les résultats de mes analyses de la cinchonamine et de ses sels :

	Calculé pour $C^{19}H^{24}Az^{2}O$.	Trouvé en moyenne.
Carbone	77.02	77.20
Hydrogène	8.10	8.41
Azote	9.46	9.30
Oxygène	»	»

Chloroplatinate.

	Calculée pour $2(C^{19}H^{24}Az^{2}OHCl)PtCl^{4}$.	Trouvée en moyenne.
Platine	19.70	19.45
Chlore	21.20	20.75

Chlorhydrate.

	Calculée pour $C^{19}H^{24}Az^{2}OHCl$.	Trouvé. en moyenne.
Chlore	10.70	10.40

LA GOMME DE KAURI DANS LA NOUVELLE-ZÉLANDE (1)

M. Griffin, consul américain en Australie, est l'auteur d'un rapport intéressant adressé au département de son État; nous en extrayons les détails qui suivent. Il s'agit de la gomme, à proprement parler de la résine de kauri, d'un usage si répandu aux États-Unis pour la fabrication des vernis. C'est la sève desséchée et solidifiée de l'arbre kauri, sorte de pin connu des botanistes sous le nom de *Dammara australis*. Ce pin n'existe dans aucune autre partie du monde. On le rencontre seulement dans la province d'Australie, dans cette partie de la colonie située au nord du 39e degré latitude sud.

D'après une opinion générale qui a duré longtemps, la gomme de kauri était, comme l'ambre, un article fossile; cette croyance est abandonnée. C'était là, sans doute, une erreur; néanmoins, ce qui est vrai, c'est que la meilleure et de beaucoup la plus grosse quantité de kauri acceptable est tirée du sol. On le trouve à différentes profondeurs, à fleur de terre comme à plusieurs pieds au-dessous, sur le penchant nu des collines, dans les terrains plats argileux, dans les marais et même en certains endroits revêtus d'une couche plus ou moins épaisse de débris volcaniques.

On rencontre la gomme tantôt en petits morceaux détachés, tantôt sous forme de vastes dépôts d'une seule pièce. Sur une terre cultivée, il n'est pas rare de la retourner sous la charrue, et, en maints endroits, des canaux creusés dans les marécages ont mis en lumière de vastes dépôts de ce produit végétal.

Dans les fourchettes que forment entre elles les grandes branches, il y a parfois des dépôts variant de quelques livres à près d'un quintal. Taille-t-on dans l'écorce un arbre de l'espèce kauri, même très-grand et très-vieux, d'un diamètre de 6, de 10 ou 12 pieds, il saignera comme un tendre arbuste. Au bout de quelques semaines, s'il fait sec, une grande masse de gomme à moitié desséchée se sera épanchée de la blessure, et c'est sou-

(1) *Journal de science appliquée*, 1er juillet 1881.

vent sous la forme d'une vaste bande épaisse s'étendant de la blessure à la surface du sol autour de l'arbre. Quand un arbre est abattu, la souche vient à saigner de la même manière, et de larges masses de gomme pourront être détachées de cette souche. Cette jeune gomme est de couleur blanche et n'a pas la riche couleur d'ambre qu'elle contracte à la longue sous le sol à l'abri de l'influence du soleil et de l'atmosphère.

La résine n'est pas soluble dans l'eau. Elle prend facilement feu et brûle avec une flamme très-fumeuse. Elle écume et bouillonne, exhale un bon arome. Le parfum qu'elle fournit lorsqu'elle brûle en plein air n'est pas sans analogie avec celui de l'encens et de la myrrhe.

Quelques-uns des plus beaux échantillons de la gomme de kauri sont employés dans la joaillerie, mais cela ne vaut pas l'ambre pour cet objet. Ce n'est plus la dureté de ce dernier; sa substance est plus fragile, et dans celle-ci on n'incruste pas aussi souvent les plantes e les insectes.

La gomme de kauri était connue de la race indigène bien avant l'installation des Européens dans les îles. Les naturels s'en servaient pour allumer leurs feux, et ils l'employaient également, dit-on, dans leurs rites religieux, mais cette opinion n'est guère fondée.

La gomme de kauri devint un article de commerce dès que la Nouvelle-Zélande fut une colonie anglaise. Tout d'abord, les exportations étaient peu considérables; elles étaient évaluées à environ 100 tonnes par année. Le prix de la tonne, à cette époque, variait de 24 à 28 dollars. Alors il n'y avait que les naturels pour rechercher ce produit et le porter au marché.

Les instruments employés à l'extraction de la gomme étaient l'épieu et la bêche. L'épieu est composé d'une longue tige d'acier d'environ $^1/_2$ pouce de diamètre et d'un manche en bois surmonté d'une croix analogue à celle d'une bêche ou d'une pelle. La tige est pointue et sert à pénétrer dans le gisement. Grâce à la pratique et à l'expérience, on reconnaît si l'instrument rencontre une pierre ou une pièce de gomme. Vient-on à toucher de la gomme, on creuse alentour, on l'extrait, puis on renouvelle l'opération.

Le nombre des individus régulièrement employés à ce travail varie de 1,800 à 3,000; la majorité se compose de Maories, et il ne règne pas une grande ardeur à la besogne. On a recours à ce gagne-pain lorsqu'on est dans le besoin de nourriture et d'habillement par suite du manque de récolte ou par une autre cause. Maints Européens ont été employés à ce genre de travail, mais ils appartiennent d'ordinaire à cette catégorie de gens indisciplinés et impatients du frein de la civilisation, aimant mieux camper à la façon des bohémiens et vivre sous des tentes, dans de misérables huttes, plutôt que dans des maisons arrangées pour des êtres civilisés.

En thèse générale, un Européen qui se livre à ces fouilles-là est réputé inepte pour toute autre occupation. Il mène une sorte de vie insouciante à la diable, loin des amis et des parents, libre des entraves de la civilisation. Tous les sentiments délicats s'étiolent en lui et il tombe plus bas que les sauvages avec lesquels il cohabite.

La gomme qu'on extrait est couverte de terre; sa surface est dans un état partiel de dépérissement. L'ouvrier, après l'extraction, met la gomme dans un sac et la transporte à sa tente ou hutte, et, le soir ou pendant les jours pluvieux, il gratte, avec l'aide de sa femme et de ses enfants, la surface gâtée jusqu'à ce que l'on découvre la gomme solide et brillante. Quand on en a gratté une quantité suffisante, on la met dans une caisse ou un sac, on la porte à l'entrepôt public le plus voisin, où elle est vendue selon ce qu'on en doit tirer. Parfois l'acquéreur fera lui-même le triage, qui, ordinairement, se fait chez l'acheteur de la ville; celui-ci emploie à cet effet un grand nombre de bras. La gomme, une fois nettoyée et triée, est soigneusement emballée dans des caisses; on l'arrange de manière à éviter la cassure. Alors elle est prête pour l'exportation. On exporte aussi la poussière et les rognures.

On se sert tant soit peu de gomme en Nouvelle-Zélande dans les fabriques de vernis; la quantité n'est pas considérable.

L'exportation de la gomme de kauri sera pour 1880 plus forte qu'en aucune autre

année. L'exportation totale, en 1878, a été de 3,410 tonnes; le chiffre de 3,247 tonnes a été celui de 1879. D'après les factures, le chargement total pour 1880 s'annonce à raison de 5,500 tonnes.

Le prix de la gomme varie naturellement selon la qualité et selon la condition du marché. Il flotte entre 28 livres 10 sterling et 144 livres par tonne. La majeure partie est cotée au premier prix. En moyenne, ce serait 43 livres par tonne. A ce compte, la valeur totale du chargement, en 1880, soit 5,500 tonnes, serait de 236,500 livres. Plus des deux tiers de la gomme vont aux États-Unis. Ils sont dirigés sur New-York et Boston, à destination des villes d'Amérique, ou sur Londres.

Il y a lieu de déplorer, ajoute M. Griffin, la disparition prochaine des forêts de kauri. On met tant d'empressement à tailler les arbres, qu'ils cesseront bientôt d'exister. Le gouvernement n'a pris aucune précaution à cet égard, soit en conservant ceux qui restent, soit en en plantant de nouveaux. En raison de la consommation actuelle, cinq ou six années accumuleront toutes les ruines du kauri. Aussi bien, quand les arbres seront détruits, il ne saurait y avoir de dépôts, et la gomme de kauri ne sera plus qu'un souvenir.

Telle a été la quantité de gomme recueillie jusqu'à présent, conclut M. Griffin, qu'il faudrait peut-être, pour la remplacer, une forêt cent fois séculaire.

LA NICKELURE DES MÉTAUX

Historique. — Le *nickel* est un métal blanc, peu oxydable, connu depuis longtemps et qui peut s'appliquer, en couches d'épaisseur variable, sur les autres métaux, principalement sur le fer et ses dérivés, et sur le cuivre.

C'est au physicien chimiste Smée, puis à M. Becquerel, que l'on doit les premiers essais de la nickelure des métaux. Mais les essais de Smée et de Becquerel n'avaient donné que des résultats insuffisants, quand le Dr Isaac Adams, de Boston, fit connaître, le premier, des procédés pratiques et véritablement industriels pour nickeler les métaux. Ces procédés furent publiés en 1869, et, depuis cette époque, vingt usines, pour la nickelure des métaux, fonctionnent aux États-Unis.

Les procédés Adams passèrent l'Atlantique, et, dès le mois de décembre 1869, la première usine européenne de nickelure était fondée à Paris, par MM. Adams et Gaiffe, rue Saint-André-des-Arts. Modeste d'abord, cette usine s'est agrandie et a dû quitter son berceau pour émigrer vers le Luxembourg, où elle a pu trouver les terrains nécessaires à l'extension de ses bâtiments.

Le 17 janvier 1870, cette petite usine-mère voyait ses produits présentés à l'Académie des sciences, par M. Dumas, l'éminent chimiste.

Usages. — Le nickel s'emploie surtout pour recouvrir le cuivre et ses composés: le laiton, le bronze, le maillechort, le fer et ses dérivés, la fonte et l'acier. Ses applications sur les autres métaux sont peu importantes et nécessitent des opérations et des préparations aussi longues que minutieuses. Nous n'en parlerons donc pas, devant nous borner à indiquer les procédés de nickelure véritablement pratiques.

Procédés. — Pour nickeler, il faut une cuve et une pile: la cuve pour recevoir le bain et les objets à recouvrir; la pile pour décomposer ce bain.

La cuve. — La cuve, pour les appareils usuels des amateurs, doit être, de préférence, en verre; à défaut de verre, on peut prendre la porcelaine et le grès, ou une caisse revêtue intérieurement d'un mastic imperméable.

Le bain. — Le meilleur bain de nickel se prépare en faisant dissoudre à saturation, dans l'eau distillée chaude, du sulfate double de nickel et d'ammoniaque exempt d'oxyes de métaux alcalins et alcalino-terreux.

La proportion du sel à dissoudre est de : une partie en poids pour dix parties également en poids d'eau. On filtre après refroidissement, et le bain se trouve prêt à fonctionner.

La pile. — La pile recommandée pour la décomposition, lorsqu'il s'agit d'une opération d'amateur et non plus d'une entreprise industrielle, est la pile-bouteille, pile à bichromate de potasse chargée, soit de dix parties d'eau contre une de sel Voisin, soit de vingt parties d'eau, une partie de bichromate de potasse et deux parties d'acide sulfurique.

Mise au bain. — Le bain étant prêt et la pile montée, on relie les fils de celle-ci au moyen de serre-fils à deux barres métalliques reposant sur les bords de la cuve. La barre se rattachant au pôle positif (pôle charbon) de la pile est destinée à supporter, suspendue par un crochet de cuivre nickelé, une plaque de nickel devant constituer l'anode soluble qui restituera au bain le métal disparu par suite de l'action électrique. Au second barreau (pôle zinc), se suspendent les pièces à nickeler.

Préparation des pièces. — Mais, avant de mettre les pièces au bain, elles doivent subir une série d'opérations nécessaires à la bonne réussite de la nickelure : en outre le nickel étant un métal très-dur, difficile à brunir, il est bon que les pièces soient très bien polies avant leur mise au bain, si on veut être certain d'obtenir un très beau poli du métal déposé.

Ces pièces doivent être dégraissées et décapées.

Dégraissage. — Le dégraissage s'opère en frottant les pièces au moyen d'une brosse préalablement trempée dans une bouillie chaude de blanc d'Espagne, d'eau et de carbonate de soude. On reconnaît que le dégraissage est parfait lorsque les pièces se mouillent facilement à l'eau ordinaire.

Décapage. — Le décapage a lieu, soit par action chimique, soit par action mécanique.

Le cuivre et ses alliages se décapent très bien en quelques secondes seulement, lorsqu'ils sont trempés dans un bain composé de dix parties d'eau (en poids) et d'une partie d'acide azotique. Les mêmes corps bruts se décapent dans un bain plus énergique formé de deux parties d'eau, une partie d'acide azotique et une partie d'acide sulfurique. Le fer, l'acier et la fonte polie se décapent dans un bain composé de cent parties d'eau et d'une partie d'acide sulfurique. Les pièces demeurent dans le bain de décapage jusqu'au moment où elles ont pris sur toute leur surface un ton gris uniforme. On les frotte ensuite avec de la poudre de pierre ponce mouillée. Cette dernière opération remet le métal à nu.

Le fer, l'acier, la fonte bruts exigent une série plus longue d'opérations. Ces métaux sont abandonnés pendant trois ou quatre heures dans le bain de décapage, puis frottés avec de la poudre de grès bien tamisée et mouillée. Les deux opérations sont continuées jusqu'à parfaite disparition de la couche d'oxyde, ou rouille étendue à la surface des objets.

Les pièces préparées et prêtes à être mises au bain de nickel sont plongées pendant quelques instants dans un liquide de même composition que celui qui a servi à les décaper, puis elles sont lavées rapidement dans l'eau ordinaire et ensuite dans l'eau distillée ou l'eau de pluie filtrée. Lorsqu'elles sortent de ce dernier bain, elles sont portés *rapidement* au bain de nickel, immergées et aussitôt accrochées.

Conduite du courant. — Il est prudent de surveiller la marche de l'opération et de bien régler l'intensité du courant de la pile. Sous l'influence d'un courant trop fort, le nickel se dépose sous forme de poudre grise ou même noire. Quand on fait usage de la pile de Grenet, il est aisé de modifier en *plus* ou en *moins* la force du courant, en enfonçant *plus* ou *moins* le zinc dans le liquide excitateur de la pile.

Une heure ou deux suffisent pour que la couche de nickel déposée soit suffisamment épaisse et en état de supporter l'opération du polissage convenablement conduite ; mais on peut, sans inconvénient, laisser les pièces dans le bain pendant cinq ou six heures, si l'on veut obtenir une couche très épaisse.

Au sortir du bain, les pièces sont lavées dans l'eau ordinaire et on les sèche dans de la sciure de bois chaude.

Polissage des pièces nickelées. — Le polissage achève les pièces, et leur donne ce brillant aspect de l'argent, recherché aujourd'hui pour nombre d'objets. Il est d'autant plus facile à obtenir et plus parfait que les objets ont été mieux polis avant leur mise au bain.

Pour polir les pièces, on les frotte par un rapide mouvement de va-et-vient sur une mèche de lisière de drap, accrochée solidement à un clou et tendue à l'aide de la main gauche. Cette mèche a été préalablement enduite d'une bouillie claire de poudre à polir et d'eau. Les parties creuses des pièces sont polies par le frottement, au moyen de tampons de drap de diverses grandeurs, montés à l'extrémité de bâtonnets. Ces tampons doivent être, au moment de l'usage, imbibés de la bouillie à polir.

Les objets devenus bien brillants sont lavés à l'eau, pour enlever les traces de bouillie et les poils de laine, puis enfin séchés dans de la sciure de bois. A. Gaiffe.

(*La Nature*).

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 24 octobre. — Détonation de l'acétylène, du cyanogène et des combinaisons endothermiques en général, par M. Berthelot. — En résumé, les gaz formés avec absorption de chaleur, tels que l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène arsénié, lesquels ne détonent pas par simple échauffement, peuvent être amenés à faire explosion sous l'influence d'un choc subit et très-violent, tel que celui qui résulte de l'éclatement du fulminate de mercure. Ce choc ne porte à la vérité que sur une certaine couche de molécules gazeuses, auxquelles il communique une force vive énorme. Sous ce choc, l'édifice moléculaire perd la stabilité relative qu'il devait à une structure spéciale; ses liaisons intérieures étant rompues, il s'écroule et la force vive initiale s'accroît à l'instant de toute celle qui répond à la chaleur de décomposition du gaz. De là résulte un nouveau choc, produit sur la couche voisine, qui en provoque de même la décomposition; les actions se coordonnent, se reproduisent et se propagent de proche en proche, avec des caractères pareils et dans un intervalle de temps extrêmement court, jusqu'à la destruction totale du système.

Ce sont là des phénomènes qui mettent en évidence les relations thermo dynamiques directes existant entre les actions chimiques et les actions mécaniques.

— Sur une détermination générale de la tension et du volume des vapeurs saturées. Note de M. R. Clausius.

— Sur un apparcil permettant de déterminer, sans douleur pour le patient, la position d'un projectile de plomb ou d'autre métal dans le corps humain; par M. Al. Graham Bell.

— De la nature parasitaire des accidents de l'impaludisme. Note de M. A. Laveran. — Il existe, dans le sang des malades atteints d'impaludisme, des éléments parasitaires qui se présentent sous des aspects différents.

Leur nature animée est indiscutable.

Il y a un an déjà que j'ai découvert, dans le sang des malades atteints de fièvre palustre, les éléments parasitaires ci-dessus; depuis lors, j'ai recueilli les observations de 192 malades atteints des différentes formes de l'impaludisme: fièvre intermittente ou continue, accidents pernicieux, cachexie palustre; j'ai constaté l'existence des éléments parasitaires chez cent quarante-huit de ces malades (1).

---

(1) Ces malades avaient contracté la fièvre palustre sur les points les plus variés de l'Algérie et de la Tunisie; quelques-uns même étaient arrivés depuis peu de France ou de Corse avec les fièvres. Je me suis assuré par de nombreuses observations que les éléments parasitaires du sang, décrits ci-dessus, ne se retrouvaient jamais chez les malades atteints d'affections étrangères à l'impaludisme.

Dans la plupart des cas où l'examen a été négatif, les malades avaient subi un traitement plus ou moins prolongé par le sulfate de quinine, ce qui explique suffisamment l'absence des éléments parasitaires dans le sang. Ces éléments sont tués par le sulfate de quinine, ainsi que j'ai pu m'en assurer directement, en mélangeant une goutte de sang renfermant des parasites avec une goutte d'une solution faible de sulfate de quinine.

L'examen a toujours été fait sur du sang pur, obtenu par la piqûre d'un des doigts; des précautions minutieuses ont été prises pour prévenir l'introduction de corps étrangers dans les préparations.

En général, les éléments parasitaires ne se trouvent qu'à certains moments dans le sang ainsi obtenu; c'est un peu avant les accès de fièvre et au début de ces accès qu'on a le plus de chances de les y rencontrer. Chez les malades atteints de fièvre palustre rebelle, les parasites existent quelquefois en permanence dans le sang; ils disparaissent rapidement sous l'influence de la médication quinique.

Dans les intervalles d'apyrexie qui séparent les paroxysmes fébriles, les parasites séjournent probablement dans les organes internes, notamment dans la rate et dans le foie.

Chez les individus qui succombent à l'impaludisme, on trouve toujours dans le sang, et principalement dans les petits vaisseaux de la rate et du foie, des éléments pigmentés en grand nombre. Dans le cas où la mort survient à la suite d'accidents pernicieux, les éléments pigmentés existent en si grande quantité dans le sang, que la rate, le foie, la moelle des os, parfois même la substance grise du cerveau, prennent une teinte brunâtre, ardoisée, absolument caractéristique. Il paraît évident que ces éléments pigmentés, qui remplissent les vaisseaux capillaires au point de les obstruer, dérivent des éléments parasitaires, qui meurent en même temps que l'individu dans le sang duquel ils se trouvaient et qui se déforment alors au point de devenir méconnaissables.

Conclusion. — Les accidents de l'impaludisme sont produits par l'introduction, dans le sang, d'élémenss parasitaires qui se présentent sous différents aspects; c'est parce qu'il tue ces parasites que le sulfate de quinine fait disparaître les accidents de l'impaludisme.

— Note sur la quantité des eaux de l'Isère, au point de vue du projet d'un canal d'irrigation du Rhône; par M. Ar. Dumont. — Voici la conclusion de l'auteur : Il n'y a aucune comparaison à établir entre les eaux de l'Isère et celles de la Durance. A mon sens, un canal d'irrigation alimenté exclusivement en eau de l'Isère serait absolument défectueux au point de vue agricole.

— Sur une configuration de quinze cercles et sur les congruences linéaires de cercles dans l'espace. Note de M. C. Stephanos, présentée par M. C. Jordan.

— Sur la théorie mathématique du mouvement vibratoire des cloches; par M. E. Mathieu.

— Sur l'électrolyse de l'eau. Note de M. D. Tommasi. 1° Un élément zinc-cuivre ou zinc-charbon qui plonge dans de l'acide sulfurique étendu ne décompose pas l'eau conformément à la théorie, si les deux électrodes sont en platine ; 2° Pour que la décomposition de l'eau puisse avoir lieu, il faut que l'électrode positive soit formée par un métal qui, sous l'influence du courant voltaïque, soit capable de se combiner à l'oxygéne de l'eau.

— Sur une boussole de proportion, destinée à la mesure des résistances. Note de M. J Carpentier, présentée par M. Cornu.

— Sur la variation du nombre annuel des orages à Rio-de-Janeiro. Note de M. L. Cruls, présentée par M. Faye au nom de S. M. Dom Pedro.

— Sur un nouvel hydrate de carbone. Note de M. E. Morelle, présentée par M. Chatin.

M. Garreau retira, en 1850, de la saxifrage de Sibérie (*Bergenia siberica*), un principe cristallisable, auquel il donna le nom de Bergenin. Dans deux Mémoires publiés sur ce sujet, il signala les principales propriétés de ce corps, sans en faire uue étude approfondie. J'ai repris l'étude de cette substance, dont j'ai déterminé l'équivalent, la formule et

la fonction. Mon travail mettant en évidence les affinités de ce corps avec la mannite, la pinite et la quercite, il est préférable de le désigner sous le nom de *bergenite*.

Je prépare la bergenite en épuisant les souches fraîches de saxifrage par l'eau à 80 degrès. Les liqueurs, débarrassées du tannin par l'acétate neutre de plomb, et de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, sont réduites à un demi-litre; elles ne tardent pas à donner des cristaux de bergenite.

La bergenite est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, plus soluble dans ces liquides à l'ébullition.

La bergenite éprouve à 130 degrés une véritable fusion aqueuse et, si l'on élève la température, elle perd de l'eau et revient à l'état solide, qu'elle conserve ensuite jusqu'à 230 degrés, température où elle se décompose.

Je n'ai pas réussi, soit à dédoubler la bergenite par l'action des acides minéraux, soit à la combiner avec ces acides; mais j'ai obtenu plusieurs combinaisons avec les acides organiques.

La bergenite, donnant avec les acides des éthers, possède incontestablement la fonction alcoolique.

C'est un alcool pentatomique; qui se place à côté de la pinite et de la quercite.

— De la toxicité comparée des différents métaux; par M. C. Richet.

— Recherches sur le système circulatoire du *spatangus purpureus*. Note de M. R. Koehler, présentée par M. H. Milne-Edwards.

— Séance levée à 4 heures.

Séance du 31 octobre. — M. le Secrétaire perpétuel donne lecture de la Lettre suivante, qui a été adressée à M. le Président par M. Aubertin, gendre de notre confrère M. Bouillaud:

Paris, le 29 octobre 1881.

Monsieur le Président,

« Mon beau-père, M. Bouillaud, est mort cette nuit, après une maladie de quelques jours, et au milieu d'une syncope. Il a exprimé le désir que les derniers devoirs lui soient rendus avec simplicité et qu'aucun discours ne soit prononcé. La cérémonie aura lieu lundi, à midi précis.

Agréez, Monsieur le Président, mes sentiments respectueux.

E. Aubertin. »

M. le Président prend alors la parole, dans les termes suivants:

« L'Académie vient d'être éprouvée par un nouveau deuil; M. Bouillaud n'est plus, et nous venons de lui rendre les derniers devoirs. Le pays et notre Compagnie ont perdu en lui un des médecins contemporains les plus éminents par la science, par l'élévation de l'esprit et du caractère. Son nom est un des plus grands noms de la Médecine contemporaine. Il a été illustré à une époque déjà lointaine par des travaux qui conservent encore aujourd'hui toute leur valeur et qui sont de véritables découvertes: M. Bouillaud a aperçu le premier les relations qui existent entre les affections organiques du cœur et le rhumatisme articulaire aigu; il a reconnu et délimité en quelque sorte la lésion anatomique qui produit l'aphasie et qui a son siége dans une partie déterminée des circonvolutions cérébrales. Ces travaux et tant d'autres que je ne puis mentionner trouveront certainement des interprètes autorisés; en attendant, l'Académie ne perdra pas le souvenir du magnifique hommage qui a été rendu à leur auteur, il y a quelques années, à l'occasion de son élection à l'Institut, par un de nos confrères qui est aussi un de nos morts illustres, M. Andral: c'est une couronne que, à défaut de discours et d'adieux solennels, nous déposons aujourd'hui sur la tombe de M. Bouillaud.

Messieurs, je vous propose de lever la séance en signe de deuil. »

— Observations de la comète Cruls (comète *b* 1881), faites à l'Observatoire de Marseille, par M. Stephan.

— Observations des comètes *c* 1881 (Schaeberle), *d* 1881 (Encke), *e* 1881 (Barnard), *f* 1881 (Denning), faites à l'Observatoire de Paris; par M. G. Bigourdan.

— Eléments elliptiques de la seconde comète *b* 1881, par M. J. Bossert (présenté par M. G. Mouchez).

— Séance levée à 3 h. un quart.

Séance du 7 novembre. — Sur les limites de l'électrolyse. Note de M. Berthelot.

— Sur les combustions opérées par le bioxyde d'azote. Note de M. Berthelot.

— Expériences synthétiques relatives à la reproduction artificielle des météorites. Note de MM. F. Fouqué et Michel Lévy. — En employant le mode opératoire de fusion ignée qui nous a déjà servi dans d'autres expériences de synthèse minérale, nous sommes arrivés à reproduire deux types d'associations cristallines qui, par leur composition minéralogique et par les principaux traits de leur structure, sont analogues, sinon identiques, à certaines météorites oligosidères.

Le premier type de ces produits artificiels comprend des associations dépourvues de feldspath et exclusivement composées de silice, de magnésie et de fer. Le second comprend des produits feldspathiques analogues à *l'eukrite* et à la *howardite*. Les météorites artificielles dépourvues de feldspath contiennent du péridot, de l'enstatite, du fer oxydulé et un pyroxène exclusivement magnésien. Tous ces minéraux, obtenus à haute température par un recuit prolongé, présentent des formes raccourcies, et leur association possède une structure franchement granitoïde.

Les météorites artificielles feldspathiques contiennent de l'anorthite associée à du pyroxène et de l'enstatite (*eukrite*) ou à du péridot (*howardite*). Leur structure rappelle celle des ophites; l'anorthite en microlithes est moulé par les silicates magnésiens en grandes plages qui l'accompagnent.

L'assimilation entre les météorites et les roches de fusion ignée est justifiée par l'exemple du basalte à fer natif d'Ovifak, qui, jusqu'en ces dernières années, a été considéré comme une météorite, et qui pourtant n'est qu'une véritable roche volcanique terrestre, comme l'ont démontré les observations géologiques.

— Observation de la comète 1881 (Denning), faite à l'observatoire de Marseille, à l'aide du télescope Foucault, de 80 centimètres d'ouverture; par M. Stephan.

— Solution de deux questions d'hydraulique maritime. Note de M. Al. Cialdi.

— Sur la comparaison des eaux de l'Isère et de celles de la Durance, sous les rapports hydrographiques et agronomiques. Note de M. P. de Gasparin, en réponse à une Note précédente de M. A. Dumont.

— Rapport sur un Mémoire de M. Léauté, relatif aux transmissions télédynamiques; par M. Résal.

Conclusion. — Le travail de M. Léauté contient l'étude rationnelle de la question, si importante, des transmissions télédynamiques; la solution est complète tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique; aussi la Commission propose à l'Académie l'insertion de ce Mémoire au *Recueil des savants étrangers*. Adopté.

— Sur la silice et les silicates de lithine. Note de MM. P. Hautefeuille et J. Margottet.

L'un de nous a eu l'honneur de faire connaître à l'Académie deux silico-aluminates de lithine appartenant au groupe de l'amphigène, et dans lesquels la lithine joue le rôle de la potasse et de la soude (1).

Les silicates de lithine non alumineux n'ayant pas encore été préparés, on ignore si, par l'ensemble de leurs propriétés, ils viennent se placer à côté des silicates alcalins si altérables par les agents atmosphériques, ou s'ils sont analogues aux silicates de magnésie et, par suite, susceptibles d'être rencontrés dans l'écorce terrestre avec les minéraux qui contiennent de la lithine.

(1) *Comptes rendus*, t. XC, p. 541.

Nous avons obtenu trois silicates de lithine cristallisés : le monosilicate SiO^2, 2LiO, le bisilicate SiO^2, LiO et un silicate très acide 5SiO^2, LiO. Les deux premiers sont attaquables par les acides, le troisième résiste à l'action des acides concentrés ; ils sont à peu près aussi difficiles à fondre que les silicates magnésiens ; chauffés à haute température, ils deviennent très fluides et dissolvent beaucoup de gaz qu'ils abandonnent au moment de leur solidification.

Les silicates de lithine préparés par le recuit d'une masse vitreuse sont confusément cristallisés, mais le chlorure de lithium permet de les obtenir en cristaux mesurables.

— Sur les moyens à employer pour détruire l'œuf d'hiver du phylloxera. Note de M. V. MAYET.

Les traitements insecticides dirigés contre l'œuf d'hiver du phylloxera ont été, à mon avis, beaucoup trop négligés au Congrès phylloxérique de Bordeaux. Il ne faut pas oublier que la ponte des sexués est le point de départ de toutes les métamorphoses de l'insecte, que sa fecondité va toujours s'affaiblissant jusqu'à une nouvelle apparition des sexués, et que, si la destruction de l'œuf d'hiver était partout assurée, le phylloxera disparaîtrait. J'ai pris personnellement la parole, pour demander qu'un traitement *restreint aux souches susceptibles de porter l'œuf d'hiver* fût appliqué à la vigne.

Mes dernières études sur l'œuf fécondé m'ont permis de conclure qu'il n'est pas, d'habitude, déposé sur le premier cep venu; mais qu'il y a au contraire, dans chaque région, des quartiers, des coins de vignes, où on le trouve plus spécialement. Ces lieux d'élection se reconnaissent aux galles qui couvrent les feuilles chaque année. Les galles provenant des phylloxeras issus de l'œuf fécondé, il est logique de penser que, là où il y a chaque année beaucoup de ces excroissances, il y a aussi chaque année beaucoup d'œufs d'hiver pondus.

J'ai demandé au Congrès que l'arrachage des feuilles couvertes de galles fût compris dans les traitements insecticides. Si j'avais été appelé à nommer les différentes formes du phylloxera, j'aurais appelé le sexué forme *régénératrice*, l'ailé forme *colonisatrice*, le radicicole forme *dévastatrice*, et le gallicole forme *multiplicatrice*.

C'est en effet le gallicole, forme inoffensive en apparence, qui contribue le plus à la multiplication de l'insecte. Une femelle agame, issue de l'œuf d'hiver, à la fin d'avril, a pondu environ 500 œufs à la fin de mai. La seconde génération donne le chiffre de 250.000 descendants ; si nous calculons celui de la troisième, nous arrivons au chiffre de 62 milliards 500 millions. Il y a six générations dans l'année, quelquefois sept, si nous continuons les calculs, nous arriverions à des rangées de chiffres interminables.

Tous les phylloxeras qui ne se fixent pas aux feuilles sont aux racines; les premières descentes commencent à la fin de juin et les premiers froids de l'automne y envoient tous les jeunes de la dernière génération. Il faut, par conséquent, arracher le feuilles couvertes de galles avant le 20 juin.

J'ai conclu à la possibilité d'atteindre, par un traitement insecticide, le plus grand nombre des œufs d'hiver, en opérant dans les quartiers *où la vigne a chaque année des galles sur les feuilles*, et ne traitant que les bois de deux ans et de trois ans, seuls capables d'abriter l'œuf fécondé. J'ai ajouté qu'il était très utile aussi de détruire les feuilles chargées de galles, comme les foyers de grande multiplication de l'insecte. Ces deux opérations très-pratiques serviraient de complément aux traitements dirigés contre l'aptère des racines, par le sulfure de carbone et les sulfocarbonates.

— M. le MINISTRE DE LA GUERRE informe l'Académie que MM. Perrier et Hervé-Mangon ont été désignés pour faire partie du Conseil de perfectionnent de l'Ecole Polytechnique, pendant l'année 1881-1882, au titre de membres de l'Académie des sciences.

— M. le PRÉSIDENT de l'Académie des sciences naturelles de Barcelone adresse un numéro des « Mémoires » de cette Académie pour l'année 1876, contenant les Mémoires originaux du docteur Fr. Salvat sur l'électricité et le galvanisme, et leurs applications à la télégraphie.

Il semble résulter de ces Mémoires que Salvat avait eu, dès le mois décembre 1795, l'idée d'appliquer l'électricité à la transmission de la pensée.

— M. Melsens transmet à l'Académie une brochure, publiée en italien, par M. Nardi, portant pour titre « le Paratonnerre Melsens » Cette brochure contient, en particulier, deux lettres inédites de Fusinieri, écrites en 1832 et 1842. Il résulte de ces deux lettres pages 86 à 102), que, dès l'année 1832, Fusinieri était préoccupé des idées et des principes que M. Melsens a mis largement en usage dans ses travaux sur les paratonnerres. Ces lettres de Fusinieri n'ont été publiés qu'en 1881.

— Eléments de la comète de Denning (1881 f). Note de M. L. Schulhœf.

— Sur une formule générale pour le développement de la partie principale de la fonction perturbatrice. Note de M. B. Baillaud, présentée par M. Tisserand.

— Sur les équations différentielles linéaires dont les intégrales vérifient des relations de la forme F [$(x) = (x)$ F Ψ (x). Note de M. Appell, présentée par M. Bouquet.

— Sur l'intégration d'une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre. Note de M. F. G. Teixeira, présentée par M. Hermite.

— Comment se transmet, dans un solide isotrope (en équilibre), la pression exercée sur une très petite partie de sa surface ; par M. J. Boussinesq.

— Sur la possibilité de l'équilibre électrique. Note de M. Lucien Lévy.

— Sur le rendement et la limite de l'opération du transport de la force par l'électricité. Note de M. Maurice Lévy, présentée par M. J. Bertrand.

— Systèmes articulés, assurant le mouvement rectiligne, ou la courbure circulaire. Note de M. le prince Gagarine, présentée par M. Tresca.

— Méthode expérimentale pour la détermination de l'ohm, par M. G. Lippmann.

— Action du froid sur l'arc voltaïque. Note de M. D. Tomasi. — « *Conclusions.* — Lorsque l'arc voltaïque jaillit entre deux rhéophores métalliques, en cuivre par exemple, formés chacun d'un tube recourbé en U, traversé par un courant rapide d'eau froide, et placés horizontalement l'un vis-à-vis de l'autre, on observe les faits suivants :

1° Le pouvoir éclairant de l'arc se trouve considérablement affaibli ; il est réduit pour ainsi dire à un simple point lumineux, alors même que l'on emploie un courant électrique très intense(50 à 75 éléments de Bunsen grand modèle).

2° L'arc, si l'on peut le nommer ainsi, est très instable ; le moindre souffle suffit pour l'éteindre (1).

3° Si l'on place au-dessus de l'arc, à une distance de $0^{m},004$ à $0^{m},005$, une feuille de papier, on voit, après quelques instants, se produire un point noir, qui s'étend et finit par se percer ; mais le papier ne s'enflamme pas.

4° L'arc est constitué par un globule lumineux, se mouvant entre les deux rhéophores de haut en bas et de bas en haut. La forme de ce globule, ainsi que son extrême mobilité, le fait ressembler beaucoup à une goutte de liquide se trouvant à l'état sphéroïdal.

5° Si l'on approche de l'arc voltaïque le pôle sud d'un barreau aimanté, l'arc est attiré et se rapproche tellement de l'aimant qu'il finit par sortir des rhéophores et s'éteindre. Le même fait s'observe, mais en sens inverse, en approchant de l'arc le pôle nord d'un aimant.

6° La quantité d'ozone semble être plus forte que lorsque l'arc n'est pas refroidi.

Il est à remarquer que, malgré le refroidissement des deux rhéophores, la flamme de l'arc est légèrement verte, ce qui prouve qu'une partie du cuivre brûle. On est, dès lors, en droit de se demander si l'arc se produirait en prenant comme rhéophores deux tubes en platine, dans lesquels on ferait circuler, par exemple, de l'alcool refroidi à — 30 degrés. »

---

(1) L'instabilité de cet arc est telle qu'il ne peut pas enflammer une allumette sans s'éteindre lui-même.

— Sur une méthode électrique servant à déterminer, par le moyen d'une aiguille, la position et la profondeur d'un projectile, ou autre substance métallique, dans le corps humain. Note de M. A. GRAHAM BELL.

« Le but de la Communication que j'ai l'honneur d'adresser à l'Académie est de faire connaître une méthode simple, à l'aide de laquelle la douleur et le danger résultant de l'extraction d'un projectile du corps humain sont réduits à un minimum. Il arrive souvent, dans des opérations de ce genre, que la balle ne se trouve pas à l'endroit où l'incision a été faite. Il faut alors la chercher autre part, et la blessure inutile peut ajouter à la gravité de l'état du malade.

Je propose, comme préliminaires d'une opération, d'enfoncer une aiguille fine dans la région soupçonnée d'être le siége du projectile. Cette aiguille communique à l'une des bornes d'un téléphone que le chirurgien tient à son oreille. L'autre borne est mise en relation avec la surface de la peau du malade. Lorsque la pointe de l'aiguille rencontre la balle de plomb, une pile se trouve naturellement formée par le plomb et la surface métallique appliquée sur la peau. Il en résulte qu'un courant électrique traverse les bobines du téléphone, et que celui-ci fait entendre un bruit chaque fois que l'aiguille touche le plomb. Le chirurgien peut alors opérer une incision en toute confiance, et même se servir de l'aiguille comme d'un guide pour son couteau.

— Nouvelle démonstration dn théorème de Riemann. Note de M. CROULLEBOIS, présentée par M. Resal.

— Le spectroscope à vision directe, à spath calcaire. Note de M. CH. V. ZENGER.

— Sur la fonction qui exprime l'état gazeux. Note de M. AL. GOUILLY, présentée par M. Tresca.

— Sur le sulfite cuprosocuprique. Note de M. A. ETARD, présentée par M. Cahours.

« J'ai montré précédemment (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1339) que les sulfates pouvaient se combiner entre eux pour engendrer des sels complexes acides ou neutres présentant certains cactères de stabilité et de coloration qui les distinguent des sels plus simples dont ils dérivent. En cherchant à obtenir des sels correspondants dans le groupe des sulfites, mon attention a été vivement attirée sur le sulfite cuivrosocuivrique bilhydraté, découvert par M. Chevreul et que pour cette raison j'appellerai, par abréviation, *sel de Chevreul*.

Lorsqu'on veut obtenir de fortes quantités du sel en question, il convient de faire passer un rapide courant de gaz sulfureux dans une solution d'acétate cuivrique saturée à froid, c'est-à-dire renfermant 77 grammes de sel par litre, et maintenue à 65 degrés. On arrête le passage du gaz lorsque la liqueur, d'abord épaissie par un précipité floconneux de sel $SO^3Cu^2, SO^3Cu, 5H^2O$ s'éclaircit rapidement par le fait du dépôt de sel de Chevreul sous la forme d'un précipité sablonneux cristallise.

Dans cette préparation, il se forme par double décomposition immédiate du sulfite cuivrique qui, instable, oxyde l'acide sulfureux plus réducteur que lui pour donner du sulfite cuivreux et un sulfate. Le sulfite cuivreux, à son tour, se combine au sulfite cuivrique encore inaltéré pour donner un sulfite double stable. J'ai déjà montré, par l'exemple des sulfates manganiques doubles, qu'un sel très altérable peut échapper complètement à la destruction, et même se former dans des circonstances insolites, s'il est en présence d'un autre sel ayant de l'affinité pour lui.

Le sel que j'ai obtenu dans la préparation ci-dessus est identique à celui décrit et analysé par MM. Chevreul, Rammelsberg, Bœttinger, Dœpping et Péan de Saint-Gilles. Sa densité est de 3,57.

— Sur un hydrate du bromure chromique. Note de M. VARENNE, présentée par M. Peligot.

— De l'action des hydracides sur les chromates alcalins. Note de M. L. VARENNE, présentée par M. Peligot.

— Réponse aux observations présentées par M. Debray, à propos de la dissociation du sulhydrate d'ammoniaque, par MM. R. ENGEL et MOITESSIER.

— Sur les tensions de vapeur du carbonate d'ammoniaque. Note de M. Isambert.

— Modifications de composition subies par les fourrages verts, conservés en silo. Note de M. G. Lechartier, présentée par M. Debray.

Nous avons démontré que, pendant leur conservation en silo. les fourrages verts sont soumis à une fermentation dont le siége est la cellule végétale. De l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide acétique prennent naissance aux dépens des principes immédiates contenus dans les fourrages conservés; il en résulte pour ces derniers diminution de poids, perte de matière sèche et augmentation dans la proportion relative de l'eau et des matières volatiles qu'ils renferment.

La seule perte due au dégagement de l'acide carbonique s'est élevée à 2,18 pour 100 dans la fermentation du maïs. Pour le trèfle, on a recueilli 8 gr. 280 de gaz avec 583 grammes de fourrage, soit 1,42 pour 100. Le poids de l'alcool produit est inférieur a celui de l'acide carbonique.

— Péridot artificiel produit en présence de la vapeur d'eau, à la pression ordinaire. Note de M. Stanislas Meunier.

— Action de l'acide iodhydrique sur le chloroiodure de propylène et sur le chlorure d'isopropyle. Note de M. R. D. Silva, présentée par M. Friedel.

— Sur la contagion de la tuberculose. Note de M. H. Toussaint, présentée par M. Bouley. L'auteur répond aux objections qui lui ont été faites et tend à justifier ce qu'il a annoncé. Il ajoute qu'il a par devers lui plus de 220 expériences d'inoculation de tuberculose sur les animaux et que, si l'on pouvait expérimenter sur l'enfant et même sur les adultes, bien peu échapperaient à la contagion.

Une maladie qui tue le cinquième d'une espèce est bien une maladie de cette espèce. La tuberculose est bien une maladie de l'homme, et, lorsqu'elle existe sous la forme de germes dans une bonne partie des aliments que nous mangeons chaque jonr, est-il trop téméraire de dire que l'on doive exiger des conditions d'hygiène suffisantes pour empêcher cette mortalité énorme?

La tuberculose de l'homme est donc la même que celle de la vache et du bœuf; lorsqu'elle est inoculée aux animaux, elte produit des lésions absolument semblables, capables de se transmettre à d'autres animaux et se reproduisant constamment avec la même forme. Je m'en suis assuré, en faisant manger des tubercules d'hommes, ou en inoculant le sang. Comme la tuberculose dé la vache, celle de l'homme s'inocule par le tube digestif, par le sang, les liquides de sécrétion, et toujours elle revêt des caractères identiques.

On objectera, il est vrai, que la tuberculose se donne également par l'inoculation de matières inertes: sur ce point il faut s'expliquer. Il a été prouvé, par de nombreux pathologistes, que l'on peut produire presque à volonté des lésions semblables à celles de la tuberculose: j'en ai vu des cas très complets; mais cette maladie, donnée si facilement, ne se reproduit pas par l'inoculation des tuberculoses ainsi obtenues.

La tuberculose *vraie*, qu'elle soit prise sur l'homme, la vache, le porc ou le lapin, se reproduit *en séries indéfinies*, constamment, avec des *caractères absolument identiques*. et elle peut passer *d'un animal à l'autre*, sans faiblir. Je dirai plus: elle devient d'autant plus énergique, plus rapide, qu'elle est plus souvent inoculée. Je puis produire les faits nombreux de séries dont les pièces sont conservées. Au début, il fallait à la tuberculose quatre et cinq mois pour tuer un porc ou un lapin; actuellement, avec des cinquièmes séries, deux mois suffisent. L'injection générale étant faite après trente-cinq jours, si, à ce moment, on tue un animal et qu'on en inocule un nouveau, assez souvent le dernier meurt avant celui qui le précède dans la série. »

Voilà qui n'est pas gai et qui va faire des partisans aux légumistes.

— Sur l'action physiologique de la codéthyline. Note de M. Bochefontaine, présentée par M. Vulpian.

Le procédé physiologique par lequel la codéthyline agit sur l'économie animale peut être précisé dans une certaine mesure, ce n'est ni sur les nerfs ni sur les muscles que porte

l'action de la codéthyline. On doit en dire autant du cœur ou de l'appareil respiratoire, parce que cette base ne trouble pas (directement du moins) la respiration ou la circulation sanguine.

On doit donc attribuer les effets convulsivants de la codéthyline à une action sur les centres nerveux, analogue sans doute à celle de la strychnine, c'est-à-dire à une exaltation des propriétés réflexes de la substance grise des centres nerveux bulbo-médullaires.

Quant à l'action physiologique de la *méthocodéine*, les quelques expériences que j'ai pu faire avec cette substance sur des cobayes et des chiens portent à conclure qu'elle agit de la même manière que la morphine. Comme la morphine, elle a produit sur ces animaux des vomissements suivis d'un sommeil plus ou moins prolongé.

On sait que, indépendamment de ses propriétés anesthésiques, l'opium possède des propriétés convulsivantes. Il semblerait donc, d'après les expériences qui viennent d'être résumées dans cette Note, que M. Grimaux a constitué synthétiquement deux corps différents, l'un narcotique, l'autre convulsivant, dont les similaires sont naturellement réunis dans l'opium.

— Contribution à l'étude des Flagellates. Note de M. J. Kunsller, présentée par M. E. Blanchard.

— Observations sur les rotateurs du genre Mélicerte. Note de M. Joliet, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

— Sur la vitalité des germes de *l'Artemia salina* et du *Blepharisma œteritia*. Note de M. A. Certes, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

— Sur les spores d'hiver du *Peronospora viticola*. Note de M. Ed. Prilleux, présentée par M. Duchartre.

— Découverte du gypse dans les couches du tertiaire éocène supérieur du Tarn; par M. Alf. Caraven-Cachin.

— M. Ch. Musset a observé que la sensitive devient inerte sous l'action du froid, insensibilité qui persiste pendant plusieurs heures.

Séance du 14 novembre. — Suite des recherches de M. Berthelot sur l'électrolyse.

— Les laboratoires maritimes de Banyuls-sur-Mer et de Roscoff, par M. Lacaze-Duthiers. Dans cette nouvelle Note, l'auteur, après avoir confirmé le succès de plus en plus grand du laboratoire de Roscoff, rend compte du nouvel établissement qu'il a créé aux Pyrénées-Orientales. Le port de Banyuls est au fond d'un vaste amphithéâtre qui forme l'une des plus grandes échancrures de la terminaison des Pyrénées, plongeant dans le golfe du Lyon. De la grève, il paraît circulaire; la ville en occupe les bords à l'Ouest; en face de l'île Grosse, relié par un môle au petit promontoire de Foutaulé. C'est sur ce promontoire, à 500 ou 600 mètres de la ville, que s'élève la station.

La position est à la fois excellente et charmante. Le travailleur y trouvera une tranquillité parfaite et l'air le plus pur.

L'idée de compléter Roscoff, station d'été, par la création d'une station d'hiver, se présentait tout naturellement. C'est à quoi j'ai appliqué mes soins les plus assidus.

Grâce à l'Académie et au concours de circonstances heureuses que son influence a contribué à développer, j'ai pu enfin doter la seule chaire de zoologie générale et classique de Paris, celle qui est détachée de toute attribution spéciale, la chaire de la Sorbonne, de *deux stations sœurs*, l'une au nord, l'autre au midi de la France, dans les deux mers si différentes qui baignent nos côtes et où les zoologistes pourront sans interruption, et dans des conditions matérielles identiques, continuer et leur éducation et leurs travaux.

— Observations sur le deuxième volume : l'*Histoire universelle*, de M. Marius Fontane; les *Iraniens*, par M. de Lesseps.

— M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle a éprouvée dans

la personne de M. Isidore Pierre, correspondant de la Section d'économie rurale, décédé à Caen.

M. le Président se fait l'interprète des sentiments de regrets que laisse à l'Académie la mort de M. Is. Pierre.

— Observations cristallographiques sur une variété de blende naturelle. Note de M. P. Hautefeuille.

— Observations de la comète Schaeberle (c. 1881), faites à l'Observatoire impérial de Rio-Janéiro, par M. L. Cruels.

— Sur la théorie du mouvement des corps célestes. Note de M. O. Callandreau, présentée par M. Tisserand.

— Sur certaines séries pour le développement des fonctions d'une variable. Note de M. Halphen.

— Nouveau Mémoire de mécanique, de M. J. Boussinesq.

— Sur le rendement maximum dont sont susceptibles deux machines dynamo-électriques, lorsqu'on les emploie au transport de la force. Note de M. Maurice Lévy.

— Recherches sur le spectre d'absorption de l'atmosphère terrestre, à l'Observatoire de Paris. Note de M. N. Égoroff, présentée par M. Mouchez.

— Sur l'électrolyse de l'eau. Note de M. D. Tommasi.

— Sur la réversibilité de la méthode électrochimique pour la détermination des réseaux équipotentiels ou d'écoulement. Note de M. Ad. Guébhard.

— Sur les propriétés magnétiques du fer nickelé de Sainte-Catherine (Brésil). Note de M. Henri Becquerel.

— Sur le développement post-embryonnaire des diptères. Note de M. H. Viallanes.

— Le *pourridié* des vignes de la Haute-Marne, produit par le *Rœsleria hypogœa*. Note de M. Ed. Prillieux, présentée par M. Duchartre.

« Dans la Haute-Marne, on observe le *pourridié* dans tous les terrains; mais on peut dire, d'une feçon générale, que c'est dans les sols marneux et argileux que la maladie se développe le plus rapidement. Il est avéré aussi que c'est par les années pluvieuses qu'elle fait le plus de progrès. Sur les terrains en pente, c'est surtout dans les parties basses qu'on la voit se propager avec le plus d'intensité. En un mot, on peut reconnaître que toujours l'humidité des couches profondes du sol est la condition qui favorise au plus haut degré la végétation et la propagation du parasite des racines qui produit le *pourridié*. Pour combattre le mal et en arrêter les progrès, l'assainissement des vignobles attaqués dont le sous-sol est imperméable sera donc le premier et probablement le plus efficace des moyens auxquels on devra recourir.

On a l'habitude, dans la Haute-Marne, de rapprocher d'une façon excessive les pieds de vigne. Cette pratique doit favoriser singulièrement la propagation du parasite, des racines d'un cep attaqué à celles des ceps voisins. Il sera bon, dans les plantations nouvelles, de maintenir entre les pieds un écartement plus considérable.

L'arrachage des vignes malades devra aussi être largement pratiqué, mais ce serait se faire illusion que de croire que l'on pourra faire disparaître rapidement du sol le parasite par cette opération. Le *Rœsleria* continue longtemps à végéter sur les racines mortes et détachées des ceps; il peut, d'après M. de Thümen, y fructifier encore abondamment au bout de deux ou trois ans. Or, si complète que soit l'extraction des racines, on ne peut espérer qu'il n'en reste pas dans le sol quelques fragments, et ils suffiraient pour infecter les pieds sains que l'on se hâterait de replanter. »

— Les bauxites, leurs âges, leur origine. Diffusion complète du titane et du vanadium dans les roches de la formation primordiale. Note de M. Dieulafait, présentée par M. Hébert.

— Sur les proportions d'acide carbonique dans les hautes régions de l'atmosphère. Note de MM. A. Muntz et E. Aubin, présentée par M. Hervé Mangon, qui la résume ainsi :

« Les dosages effectués par MM. Müntz et Aubin ont été exécutés, dans le courant du mois d'août dernier, par les méthodes rigoureuses que l'Académie connait déjà, à une altitude de 2,877 mètres, au sommet du pic du Midi, à l'observatoire de M. le général de Nansouty. La moyenne de quatorze dosages a donné $2^{vol}.86$ par 10,000 volumes d'air. La plus forte proportion trouvée a été de 3.0 et la plus faible de 2.7. Je rappellerai, à cette occasion, que deux dosages exécutés à ma demande, en 1875, par M. Tissandier, dans une ascension en ballon, ont donné des chiffres très-voisins du précédent.

Les résultats obtenus par MM. Müntz et Aubin, dans des conditions très-variées, ne diffèrent pas sensiblement de ceux de l'habile chimiste d'Écorchebœuf, M. Reiset. Il est donc hors de doute, aujourd'hui, que la proportion de l'acide carbonique de l'air ne snbit que de très-faibles variations. Les personnes qui ont affirmé des résultats différents ont certainement commis des erreurs d'observation, faciles à expliquer d'ailleurs par l'imperfection de leur procédés d'analyse. »

— Synthèse des colloïdes azotés. Note de M. E. Grimaux.

— Sur la zone maniable des agents anesthésiques, et sur un nouveau procédé de chloroformisation, par M. Paul Bert.

« Lorsqu'on ajoute à l'air, en proportions croissantes, des vapeurs ou des gaz doués de propriétés anesthésiques, et qu'on fait respirer à un animal ces mélanges successifs, il arrive un moment où l'anesthésie apparaît. Si l'on augmente encore la proportion de la substance médicamenteuse, l'animal finit par mourir. Je désigne sous le nom de zone *maniable* l'intervalle compris entre la dose anesthésique et la dose mortelle.

En déterminant avec soin l'étendue de cette zone maniable avec divers agents anesthésiques (chloroforme, éther, amylène, bromure d'éthyle, chlorure de méthyle) et chez divers animaux (chien, souris, moineau), je suis arrivé à ce résultat singulier, que, dans tous les cas, la dose mortelle est précisément le double de la dose anesthésique.

Le tableau suivant résume les résultats des nombreuses expériences qui m'ont permis d'établir ce fait général :

	Chien.			Souris.			Moineau.		
	Anesth.	Mort.	Rapport.	Anest.	Mort.	Rapport.	Anesth.	Mort.	Rapport.
Chloroforme	9	19	2.1	6	12	2	9	18	2
Bromure d'éthyle	22	45	2	7.5	1	2	15	30	2
Amylène	30	55	1.8	15	30	2	30	60	2
Éther	37	74	2	12	25	2	18	40	2.1
Chlorure de méthyle	21 °/°	42 °/₀	2	12 °/₀	22 °/₀	1.8	12 °/₀	24 °/°	2

Pour les quatre premières substances, les chiffres indiquent le nombre de grammes du liquide anesthésique ajoutés à 100 litres d'air, puis réduits en vapeur; pour le chlorure de méthyle, c'est la proportion centésimale du mélange gazeux.

Sans entrer dans les détails expérimentaux, je dirai que je faisais respirer les animaux dans les vases clos où le mélange avait été fait à l'avance, la capacité des vases étant assez grande pour que les complications asphyxiques ne pussent intervenir. L'emploi de la potasse pour absorber l'acide carbonique doit être absolument rejeté, au moins pour les expériences sur le chloroforme, qu'elle décompose rapidement; c'est pour n'avoir pas tenu compte de ce fait que certains expérimentateurs se sont tout à fait trompés sur la proportion mortelle du chloroforme dans l'air.

Lorsqu'on fait respirer à un animal un mélange correspondant environ au milieu de la zone maniable, il est très-rapidement anesthésié, et reste pendant tout le temps de l'expérience (il y en a qui ont duré deux heures) parfaitement tranquille, sans agitation aucune, sans qu'on ait à s'occuper ni à s'inquiéter de lui; le contraste est des plus saisissants avec les résultats des méthodes ordinaires d'anesthésie par la compresse, l'éponge, etc. Et cela se comprend aisément.

Dans ces procédés, en effet, le patient respire alternativement, suivant le degré d'imbibition de la compresse ou son éloignement des orifices respiratoires, un mélange d'air et

d'anesthésique, ou inférieur à la dose active, ou compris dans la zone maniable, ou égal et même supérieur à la dose mortelle. Dans ce dernier cas, l'imminence des accidents fait qu'on se hâte d'éloigner la compresse, de telle sorte que la respiration prochaine rabaisse de suite le titre du mélange déjà contenu dans les poumons; mais l'événement a prouvé qu'on n'évite pas toujours la terminaison mortelle.

La zone maniable est, en effet, singulièrement étroite, et quelques gouttes de liquide de plus peuvent faire passer le mélange respiré de la dose active à la dose mortelle. Cela est vrai surtout pour le chloroforme : 8 grammes volatilisés dans 100 litres d'air n'endorment pas un chien, 20 grammes le tuent : l'écart est de 12 grammes. L'éther, tout en ayant la même force comme proportion, puisqu'elle va aussi du simple au double, présente infiniment moins de dangers, puisque, entre la dose active et la dose mortelle, il y a un écart de près de 40 grammes. C'est là, incontestablement, la raison de l'innocuité relative dont a fait preuve l'éther dans la pratique chirurgicale.

Lorsqu'on lit les récits d'opération un peu longues, on voit que les chirurgiens ne manquent pas d'indiquer la quantité de chloroforme qu'ils ont employée, c'est-à-dire versé sur la compresse, sans parler du chloroforme perdu au dehors et en ne considérant que celui qui est entré dans les poumons du patient; cette mention n'a aucune espèce de valeur. J'ai pu faire respirer à un chien une quantité extraordinaire de chloroforme sans produire la moindre anesthésie, en ayant soin que le titre du mélange ne dépasse pas 5 ou 6. Inversement, en employant un mélange titré 30, il suffit d'une très-faible quantité de chloroforme pour tuer raide l'animal.

En d'autres termes, le chloroforme n'agit pas par la quantité qu'on respire, mais par la proportion qui s'en trouve dans l'air inspiré. On croyait volontiers le contraire, à cause des combinaisons chimiques qu'il contracte dans l'organisme et que démontrent, entre autres preuves, les accidents consécutifs à son administration. Il n'en est rien : pour les vapeurs des liquides anesthésiques comme pour les gaz simplement solubles, et notamment pour le protoxyde d'azote, l'action dépend de la tension dans l'air inspiré, laquelle règle la proportion existant dans le sang et les tissus.

Le protoxyde d'azote a une zone maniable plus étendue que celle des carbures et chlorocarbures d'hydrogène. Pour ces derniers, elle est de 1 à 2; pour lui, elle est de 1 à 3, comme l'ont prouvé les expériences faites sous pression.

En partant de ce principe et en cherchant, pour obtenir l'anesthésie, à introduire dans l'organisme non plus la quantité, mais la proportion nécessaire, on arrive à donner à l'emploi de tous les anesthésiques la même sécurité qu'à celui du protoxyde d'azote sous pression. Il suffit de faire respirer au patient, non plus avec des compresses ou des barbotteurs, ou tous les appareils compliqués et basés sur le faux principe de la quantité qui ont exercé l'imagination des chirurgiens et des constructeurs, mais tout simplement avec un tube et un petit masque, un mélange convenablement titré d'air et de vapeurs anesthésiques. Il n'y a à s'occuper ni du pouls, ni de la respiration, et la température varie à peine. Seulement, on n'évite pas ainsi les inconvénients inhérents à la substance elle-même, l'agitation des débuts, les malaises et les vomissements consécutifs, et sous tous ces rapports le protoxyde d'azote conserve toute sa supériorité.

L'emploi des mélanges titrés avait déjà été fait dans mon laboratoire, il y a quelques années, par deux de mes élèves, M. Jolyet et M. Baudelocque, et ce dernier l'avait préconisé dans une thèse de 1875. M. Gréhant les avait même précédés dans cette voie, et en Angleterre Snow, en France Lallemand, Perrin et Duroy avaient déjà donné des indications à ce sujet. Je pense que les nouvelles recherches sur la *zone maniable* doivent déterminer les chirurgiens à tenter sur l'homme l'application de cette méthode.

L'instrumentation serait des plus simples, et un réservoir en zinc de 200 à 300 litres serait suffisant. Le plus délicat serait de déterminer la dose inférieure. Les expériences ci-dessus rapportées ne peuvent donner sur ce point aucune indication. Les doses varient beaucoup, en effet, du chien à la souris et au moineau; toujours moindre pour la souris que pour le chien, elles sont toujours plus fortes pour le moineau que pour la souris, et même, pour le chloroforme et l'amylène, elles sont égales chez le petit oiseau et le gros

mammifère. Et, pour le dire en passant, entre les divers chiens, la taille n'a aucune influence. Mais tout cela laisse le problème absolument intact pour les chirurgiens.

Je dirai, en terminant, que le mélange se détitre très-peu pendant l'expérience, excepté pendant les premiers instants. Ainsi, dans une expérience avec 15 de chloroforme, un chien de 6 kilogrammes avait consommé dans le premier quart d'heure 2 de chloroforme, soit 1gr.4 de vapeur; dans les cinq quarts d'heure qui suivirent, il n'en consomma que 4. Les combinaisons intraorganiques du chloroforme n'en absorbent donc que très-peu, et d'autre part il n'en passe pas dans l'urine des quantités appréciables. Ces fait donnent l'explication du peu d'importance de la quantité employée et de la prépondérance de la tension dans le mélange.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du Comité de chimie.

SÉANCE DU 12 OCTOBRE 1881. — La séance est ouverte à six heures, par M. A. Scheurer, président. — Présents : MM. R. Bourcart, Eug. Dollfus, Ehrmann, Horace Kœchlin, O. Kœchlin, Meunier, Jean Meyer, Jules Meyer, Nœlting, Prud'homme, Royet, Schæffer, Schœn, Stamm, O. Witt; total : seize membres.

En l'absence de M. Jeanmaire, M. le président indique M. Schœn à faire office de secrétaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté sans observation.

M. Stamm a examiné une communication de M. Degermann, concernant : 1° la teinture des noirs au campèche avec mordants de fer et d'étain; 2° l'origine des taches noires qui se produisent souvent pendant la teinture des laines en rouge de cochenille. M. Stamm propose de voter l'impression au *Bulletin* de cette seconde partie de la note de M. Degermann. L'impression en sera demandée à la prochaine réunion de la Société.

M. O. Witt rend compte de l'examen fait au microscope de deux échantillons de terre de pipe adressés au comité.

L'échantillon n° 1, moulu très-fin, présente l'aspect de grains amorphes, mêlés à des parcelles anguleuses, qui semblent être du quartz. M. Witt a délayé un peu de cette terre avec de l'eau et a broyé la pâte ainsi obtenue entre deux glaces bien polies. Au bout de quelques instants, les glaces étaient rayées, ce qui indique avec évidence la présence de corps assez durs pour rayer les rouleaux; cette terre serait donc impropre à l'impression.

L'échantillon n° 2, simplement tamisé, présente le même inconvénient à un degré bien moindre; cependant, ce n'est pas du kaolin pur. Le kaolin ne raye pas le verre.

M. Jules Meyer dit qu'il pourra rendre compte à la prochaine séance du comité des essais pratiques entrepris avec les mêmes échantillons de terre de pipe.

M. le président annonce que M. Jeanmaire lui a adressé sa démission de secrétaire du comité. Cette décision de M. Jeanmaire, vivement regrettée, nécessite la nomination d'un nouveau secrétaire, et M. le président propose de confier cet office à M. Nœlting, qui accepte ces fonctions à la satisfaction générale.

M. Schæffer prononce quelques paroles au nom de M. Witz, qui, en quittant Mulhouse, l'avait chargé d'être l'interprète de ses sentiments affectueux auprès du comité de chimie. M. le président répond en exprimant les regrets du comité, qui perd, par le départ de M. Witz, la collaboration d'un de ses membres les plus anciens et les plus assidus.

M. Nœlting présente, au nom de M. de la Harpe, une méthode de simplification de l'analyse par voie de liqueurs titrées. L'insertion de ce travail sera demandée.

La séance est levée à sept heures.

COMPTE-RENDU DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

SÉANCE DU 16 JANVIER 1881

— M. Kaspar communique à la Société ses recherches analytiques sur un échantillon d'albumine insoluble, préparé à l'Abattoir de Genève au moyen du sérum. Des analyses comparatives montrent que cette albumine renferme une quantité de soufre trois fois plus grande que l'albumine normale. Un second fait, savoir le dégagement d'anhydride sulfureux dans les cuves, fit supposer l'introduction d'acide sulfurique par un employé mal intentionné; ce qu'une enquête vint confirmer.

— M. A. Danilewsky fait part à la Société de ses recherches sur la myosine, sa préparation et sa transformation en syntonine, ainsi que sur sa régénération.

La myosine a été découverte par W. Kühne et distinguée des autres substances albuminoïdes. Plus tard, Hoppeseyler et Veyl ont publié quelques nouveaux faits. Les caractères de la myosine sont, d'après les données de ces savants : la solubilité dans une solution de 8-10 pour 100 de chlorure de sodium et sa précipitation soit par l'addition de beaucoup d'eau, soit par un excès de chlorure de sodium. M. Danilewsky s'est efforcé d'étudier ce corps, si important pour la biologie, au point de vue de sa nature chimique.

Cette étude a donné les résultats suivants :

La meilleure manière de la préparer consiste à extraire la viande finement divisée et bien lavée, avec une solution de chlorure d'ammonium à 15-20 pour 100 ou bien avec une quantité d'acide chlorhydrique dilué telle que le mélange ne change plus la couleur de la tropéoline OO.

La myosine se combine à la température de 15 degrés avec l'acide chlorhydrique; il est probable que cet acide est fixé par les groupes amidés (ou leurs dérivés), car une combinaison avec le chlorure de platine a donné 1.0 de platine pour 4.3 de chlore, tandis que la combinaison du chlorure de platine avec l'albumine β, qui ne fixe pas à 15 degrés l'acide chlorhydrique, a donné seulement 1.0 de Pt pour 0.8 de Cl.

La myosine contient du calcium, du magnésium et de l'acide phosphorique. Le rapport atomique de ces éléments est tel que l'acide ne suffit pas pour saturer les deux bases. En effet, la myosine donne toujours à la calcination des cendres alcalines. Une analyse montre que le résidu de 0.39 pour 100 de calcium devait être combiné avec un groupe d'atomes organiques :

La myosine, retirée de la viande	de bœuf,	fixe en moyenne	4.0	pour 100	HCl.
— — —	de lapin,	—	3.1	—	—
— — —	de veau,	—	4.8	—	—

Nous savons que la myosine peut être facilement transformée en syntonine par l'acide chlorhydrique, sans que cela ait été expliqué au point de vue chimique. D'après les expériences de M. Danilewsky, cette transformation consiste en ce que l'acide chlorhydrique enlève à la myosine le calcium combiné *faiblement* aux groupes atomiques organiques (car le calcium lui est déjà enlevé par beaucoup d'eau). Mais pour cette réaction, un excès d'acide doit être employé à une température de 15 à 40 degrés, en plus de celui combiné aux groupes amidés. Cet excès d'acide servant à produire la syntonine, correspond très-bien avec les 0.39 pour 100 de calcium faiblement combiné, indiqués par l'analyse. La syntonine donne toujours une cendre neutre; elle fixe toujours un peu moins d'acide chlorhydrique que la myosine, qui a servi à la préparer. La syntonine est insoluble dans le sel ammonique.

Il est très-probable que le calcium, faiblement combiné, est retenu dans la myosine par le groupe de l'inosite qui y est contenu.

En dissolvant la syntonine dans aussi peu d'eau de chaux que possible et traitant la

solution par du chlorure d'ammonium en poudre, en quantité nécessaire pour la saturer presque entièrement à une température de 15 à 17 degrés, et si, après filtration, on ajoute au liquide de l'acide acétique très-dilué jusqu'à cessation de la réaction alcaline, on obtient alors une solution épaisse et concentrée d'un produit *qui présente toutes les propriétés de la myosine normale.*

La syntonine et la myosine, devenues insolubles par l'action de l'eau, peuvent être ainsi transformées en myosine normale, à condition d'être chauffées auparavant pendant une heure, de 35 à 45 degrés avec de la soude caustique de 0.1 pour 100. Toutes les autres substances albuminoïdes qui possèdent la propriété de fixer des acides à la température ordinaire et qui sont solubles dans l'eau de chaux peuvent toutes, comme la syntonine, être transformées en corps myosinoïdes, qui ont la plus grande ressemblance avec la myosine même.

SÉANCE DU 13 FÉVRIER 1881

— M. le professeur D. Monnier décrit une nouvelle méthode de dosage de l'acide nitrique dans les eaux de fontaines et de puits.

— M. le professeur Græbe fait deux communications relatives à des recherches exécutées dans son laboratoire.

1° M. Mann a utilisé la réaction par laquelle MM. Græbe et Bungener avaient opéré la synthèse de la désoxybenzoïne, en faisant agir le chlorure d'aluminium sur un mélange du chlorure de l'acide phénylacétique et de benzol. Il a remplacé le benzol par le toluol et a obtenu de la même manière le corps :

$$C^6H^5 - CH^2 - CO - C^6H^4 - CH^3$$

homologue de la désoxybenzoïne. Ce corps donne par oxydation de l'acide paratoluylique et de l'acide téréphtalique, ce qui prouve que les groupes CO et CH^3 sont dans la position para. Réduit par le phosphore et l'acide iodhydrique, il fournit le composé :

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^4 - CH^3$$

homologue du dibenzyle.

M. Mann espère transformer ce carbure d'hydrogène en un homologue du stibène :

$$C^6H^5 - CH = CH - C^6H^4 - CH^3$$

et en faisant passer ses vapeurs dans un tube chauffé au rouge, obtenir un homologue du phénanthrène. On sait, en effet, que le stilbène :

$$C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$$

donne naissance dans ces conditions au phénanthrène :

$$\begin{array}{lcl} C^6H^4 & - & CH \\ | & & \| \\ C^6H^4 & - & CH \end{array}$$

A propos de la préparation du cyanure de benzyle, point de départ de toutes ces transformations, M. Mann indique comme condition essentielle d'un bon rendement, la pureté du cyanure de potassium. Celui du commerce, qui renferme du cyanate, donne lieu à la formation de beaucoup de tribenzylamine.

2° M. Hérold a étudié quelques dérivés de l'orthoanisidine :

$$C^6H^4 \begin{cases} - OCH^3 \\ - NH^2 \end{cases}$$

Il a trouvé le point d'ébullition de ce corps à 226 degrés, soit un peu plus élevé que les livres ne l'indiquent. Son dérivé acétylé :

$$C^6H^4 \begin{cases} - OCH^3 \\ - NH.C^2H^3O \end{cases}$$

fond à 84 degrés. Pour en préparer le dérivé diméthylé, il a traité l'anisidine par l'iodure de méthyle, mais cette réaction a donné principalement un corps appartenant au type de l'ammonium :

$$C^6H^4 \begin{cases} -OCH^3 \\ -N(CH^3)^3I \end{cases}$$

corps très-stable qui n'est pas décomposé par la potasse concentrée. Par l'oxyde d'argent, il est transformé en :

$$C^6H^4 \begin{cases} -OCH^3 \\ -N(CH^3)^3OH \end{cases}$$

Cet hydrate, distillé sur de la chaux, fournit probablement la diméthylanisidine. La préparation de ce dernier composé ne réussit pas mieux, si l'on traite l'anisidine par l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique; il y a dans ce cas décomposition totale. La réaction a lieu probablement d'après l'équation :

$$C^6H^4 \begin{cases} -OCH^2 \\ -NH^2 \end{cases} + HCl = C^6H^4 \begin{cases} -OH \\ -NH^2 \end{cases} + CH^3Cl$$

et donne ainsi naissance à de l'amidophénol, corps extrêmement peu stable.

SÉANCE DU 12 MARS 1881

— M. le professeur GRÆBE montre à la Société quelques appareils pour le dosage volumétrique de l'azote et pour la détermination électrolytique du cuivre dans les solutions qui contiennent en outre d'autres métaux, ainsi que dans les liqueurs de Fehling et de Pasteur.

Il fait ensuite quelques observations sur la préparation du trichlorure de phosphore. La méthode ordinaire, qui consiste à faire arriver le chlore sur du phosphore placé dans une cornue, occasionne quelquefois des explosions. Il est préférable de recouvrir le phosphore d'un peu de trichlorure et de faire dégager le chlore par un tube large débouchant dans le liquide.

— M. le professeur D. MONNIER présente un petit appareil destiné aux médecins et permettant de doser en quelques minutes la quantité d'urée contenue dans une urine. Un centimètre cube de l'urine à analyser est mélangé dans un vase hermétiquement clos avec une solution d'hypobromite de soude. La pression de l'azote qui se dégage est indiquée par un petit manomètre; on en déduit avec une grande exactitude la quantité d'urée, au moyen d'une table qui accompagne l'appareil. Celui-ci peut servir aussi pour le dosage de l'acide carbonique dans les carbonates.

SÉANCE DU 10 AVRIL 1881

— M. le professeur GRÆBE rend compte de recherches commencées dans son laboratoire par M. WOLF. Un mélange d'acide gallique et d'acide benzoïque, traité par l'acide sulfurique, donne, d'après Seuberlich, l'anthragallol :

$$C^6H^4 \begin{cases} -CO- \\ -CO- \end{cases} C^6H(OH)^3$$

(position 1, 2, 3), isomère de la purpurine (position 1, 2, 4). M. Wolf a répété cette expérience et l'a complétée en démontrant que l'anthragallol appartient bien au type de l'anthracène. En le chauffant avec du zinc en poudre, il a obtenu en effet de l'anthracène.

— M. LOSSIER donne à la Société d'intéressants détails sur la méthode de séparation des métaux par l'électricité, méthode qui est employée avec succès depuis un an à l'usine de dégrossissage de la Coulouvrenière. Les appareils se composent de grandes caisses en bois, de 1 mètre de largeur sur 1m.5 de longueur, remplies d'une solution étendue de nitrate de cuivre. Les métaux à séparer sont coulés en plaques de 8 millimètres d'épaisseur, que l'on suspend, au nombre de dix par caisse, dans ce bain. Elles forment le pôle

positif; le pôle négatif est représenté par des plaques de cuivre, distantes des premières de 15 centimètres. L'acide mis en liberté par le courant se porte au pôle positif et y dissout tous les métaux, sauf l'or, tandis qu'une quantité équivalente vient se déposer au pôle négatif. Cependant, la force motrice employée étant assez faible, il en résulte que les sels dont la chaleur de formation est supérieure à environ 30 calories, restent en dissolution; c'est le cas du zinc, du fer, du plomb, du nickel et du manganèse. Le cuivre et l'argent seuls se déposent au pôle négatif, le premier sous forme de granulations adhérentes qui restent attachées à la plaque de cuivre, le second à l'état d'une poudre fine qui se rassemble au fond des caisses; leur séparation ultérieure se fait donc facilement.

L'or reste au pôle positif. Malgré l'épaisseur assez forte des plaques, l'attaque est complète, et l'on peut admettre que l'or atteindrait une pureté presque parfaite, s'il restait suspendu au pôle positif; mais il prend vers la fin de l'opération un état spongieux et tombe par morceaux au fond des caisses. Il contient alors 6-7 pour 100 d'argent dont on le débarrasse par un traitement à l'acide sulfurique; on l'amène ainsi à ne plus conserver que 0.3 pour 100 d'argent et des traces de cuivre.

Séance du 8 mai 1881

— M. le professeur Græbe rend compte à la Société d'un travail exécuté sous sa direction par M. Lauterbach sur un jaune de naphthaline de la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, à Ludwigshafen. Le jaune de naphtaline ordinaire, ou dinitronaphtol, ne se fixant pas facilement sur les étoffes, M. Caro a essayé d'en préparer l'acide sulfoconjugué. L'action directe de l'acide sulfurique ne donne pas de bons résultats; il vaut mieux partir de l'α-naphtol, lequel, traité par l'acide sulfurique fumant, fournit un dérivé trisulfonique:

$$C^{10}H^{4}\begin{cases} OH \\ (SO^{3}H)^{3} \end{cases}$$

Celui-ci, traité à son tour par l'acide nitrique, échange deux de ses groupes SO^3H contre deux groupes NO^2. On arrive de cette manière à l'acide sulfoconjugué du dinitronaphtol:

$$C^{10}H^{4}\begin{cases} - OH \\ = (NO^{2})^{2} \\ - SO^{3}H \end{cases}$$

C'est le sel de potasse de cet acide que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *jaune de naphtaline* S, et que M. Lauterbach a pris pour base de ses recherches.

L'acide:

$$C^{10}H^{4}\begin{cases} OH \\ (SO^{3}H)^{3} \end{cases}$$

n'a été obtenu qu'en solution aqueuse, par décomposition du sel basique de plomb. C'est un acide prononcé qui décompose les carbonates alcalins. Ses sels en solution dans l'eau montrent une belle fluorescence verte; le chlorure ferrique y produit une coloration bleue intense.

L'acide:

$$C^{10}H^{4}\begin{cases} - OH \\ = (NO^{2})^{2} \\ - SO^{3}H \end{cases}$$

se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes. Après dessiccation dans le vide, le dosage du soufre lui assigne entre 3 et 4 molécules d'eau de cristallisation.

Son sel de potasse:

$$C^{10}H^{4}\begin{cases} - OK \\ = (NO^{2})^{2} \\ - SO^{3}K \end{cases}$$

est précipité directement par l'acide libre d'une solution de sulfate de potasse. Il est fa-

cilement décomposé par l'acide chlorhydrique concentré ; cette réaction peut servir à préparer l'acide libre à partir du jaune de naphtaline S du commerce.

Par l'action du chlorure d'étain, cet acide est partiellement réduit et fournit le composé :

$$C^{10}H^4 \left\{ \begin{array}{l} - OH \\ - NO^2 \\ - NH^2 \\ - SO^3H \end{array} \right.$$

lequel est soluble dans les alcalis avec une coloration rouge sang.

Si l'on achève la réduction à l'aide de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on arrive à l'acide :

$$C^{10}H^4 \left\{ \begin{array}{l} - OH \\ = (NH^2)^2 \\ - SO^3H \end{array} \right.$$

Celui-ci donne par oxydation un dérivé sulfoconjugué du diimidonaphtol de Græbe :

$$C^{10}H^4 \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} - O \\ - NH \end{array} \right> \\ - NH^2 \\ - SO^3H \end{array} \right.$$

qui se présente sous forme d'aiguilles microscopiques d'un rouge vif. Ce corps est parfaitement neutre, tandis que le diimidonaphtol est acide ; il est probable qu'il se forme un sel dans l'intérieur de la molécule :

$$C^{10}H^4 \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} - O \\ - NH \end{array} \right> \\ \left. \begin{array}{l} - NH^2 \\ - SO^3H \end{array} \right> \end{array} \right.$$

Si l'on fait agir sur ce dernier composé une solution concentrée et chaude de carbonate de soude, il se dégage de l'ammoniaque, et la solution acidifiée laisse déposer lentement un corps qui est le dérivé sulfoconjugué de l'acide naphtalinique :

$$C^{10}H^4 \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} - O \\ - O \end{array} \right> \\ - OH \\ - SO^3H \end{array} \right.$$

— M. Græbe fait ensuite quelques observations sur l'impureté de l'acide benzoïque du commerce, qui contient souvent de notables quantités d'acide parachlorobenzoïque ; il en a trouvé jusqu'à 35 pour 100 dans un échantillon provenant de Ludwigshafen. Ce fait résulte du mode de fabrication actuel de l'acide benzoïque, pour laquelle on utilise les résidus de la préparation du chlorure de benzyle. Celui-ci se fabrique en traitant le toluol bouillant par le chlore ; mais comme à froid ces deux corps donnent aussi naissance au parachlorotoluol, on obtient toujours un mélange de ces deux produits, que l'on sépare ensuite par distillation. Les portions que l'on ne peut pas bien purifier sont transformées par l'acide nitrique en un acide benzoïque qui se trouve ainsi contenir de l'acide parachlorobenzoïque

M. Græbe remarque que cette circonstance peut avoir de l'importance en médecine et expliquer les résultats contradictoires obtenus avec le benzoate de soude. On devrait, pour des expériences de ce genre, n'employer que l'acide benzoïque retiré de l'urine, lequel est parfaitement pur.

SÉANCE DU 26 JUIN 1881.

— M. Amé Pictet a préparé quelques dérivés de l'acide tartrique droit et les a étudiés au point de vue de leurs propriétés optiques.

Les éthers de l'acide tartrique s'obtiennent en dissolvant celui-ci dans l'alcool correspondant et en faisant passer dans la solution un courant d'acide chlorhydrique. Après quelques jours de repos, on distille dans le vide. Le tartrate de méthyle obtenu de cette

manière est une huile épaisse qui, au bout de quelque temps, se prend en une masse cristalline fusible à 48 degrés. Les tartrates d'éthyle, de propyle et d'isopropyle sont des liquides sirupeux. Celui d'isobutyle forme des cristaux dont le point de fusion est à 68 degrés.

Par l'action du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoyle sur l'acide tartrique, on obtient les anhydrides diacétyltartrique et dibenzoyltartrique, lesquels, traités par l'eau, fournissent les acides correspondants. M. Pictet en a préparé aussi quelques éthers. Il a soumis tous ces dérivés à une série d'observations polarimétriques, dont le tableau suivant donne les résultats généraux.

Les éthers tartriques de la première colonne verticale ont pu, vu leur état liquide, être soumis directement à l'observation. Les chiffres des deux autres colonnes représentent au contraire les pouvoirs rotatoires des corps en solution et correspondent à des concentrations à très peu près égales (environ 5 grammes de substance active dans 100 centimètres cubes de solution). Le dissolvant est partout l'alcool éthylique.

	Tartrique	Diacétyl-tartrique	Dibenzoyl-tartrique
Acide	— ? [1]	— 23.14	— 117.68
Éther méthylique	+ 2.142	— 14.29	— 88.78
— éthylique	+ 7.659	+ 1.02	— 60.02
— propylique	+ 12.442	+ 6.52	......
— isopropylique	+ 14.886	.....	......
— isobutylique	+ 19.874	+ 10.29	— 41.95

M. Pictet fait remarquer la gradation régulière que présentent les chiffres des trois colonnes verticales. Si dans l'acide tartrique droit ou dans ses dérivés acétylé et benzoylé on remplace les deux hydrogènes acides par un radical alcoolique, le corps tend à devenir plus dextrogyre et cette tendance s'accentue à mesure que ce radical devient plus riche en carbone. Le contraire a lieu si ce sont les hydrogènes alcooliques de l'acide tartrique qui sont remplacés par des radicaux acides, ainsi qu'on peut l'observer en considérant les colonnes horizontales du tableau. Il serait intéressant de savoir si les mêmes relations se présenteraient chez les dérivés d'autres acides doués du pouvoir rotatoire.

— M. le professeur Græbe a trouvé dans le carbazol en solution dans l'acide sulfurique un réactif extrêmement sensible de l'acide nitrique. Un dixième de centimètre cube d'une solution contenant 1 gramme de nitrate de potasse dans un litre d'eau donne encore, avec le carbazol, une coloration verte très-visible. L'eau du Rhône ne donne directement aucune réaction. Il faut en prendre 10 centimètres cubes pour que le carbazol y produise une coloration un peu plus forte que celle obtenue avec $^1/_{10}$ centimètre cube de la solution de nitrate de potasse, mais plus faible que celle que fournit $^1/_5$ centimètre cube de cette même solution. La quantité de nitrate que cette eau contient est donc infiniment petite.

— M. le professeur D. Monnier développe un nouveau procédé d'analyse du lait. Si dans le lait on verse une solution de sulfate de cuivre, toute la caséine se précipite à l'état de caséate de cuivre, et entraîne avec elle la matière grasse ; on sépare ces deux substances au moyen de l'alcool et de l'éther. Il reste en solution l'albumine du lait, ou lactoprotéine, qui se précipite à son tour à l'état d'albuminate de cuivre si l'on porte le liquide à l'ébullition. Cette substance diffère de l'albumine soluble et coagulable par la chaleur ; celle-ci donne en effet avec le cuivre un précipité qui se décompose par les lavages ; or, ce n'est pas le cas pour la lactoprotéine.

Ces différentes solutions filtrant très-difficilement, M. Monnier a imaginé un entonnoir qui accélère beaucoup l'opération. Il se compose d'un tambour cylindrique, terminé à sa partie inférieure par un cône surbaissé sur lequel s'applique une petite toile métallique en platine. C'est sur cette toile que vient se poser le filtre, qui présente ainsi au passage des liquides une surface plus grande que dans les entonnoirs coniques ordinaires.

(1) L'acide tartrique droit, à l'état pur, c'est-à-dire fondu et coulé en plaques, est d'après Biot (*Ann. chim. phys.* [3] 28,351) légèrement lévogyre.

SUR LA GALLÉINE ET LA CÉRULÉINE

Par M. Charles Buchka (1).

Traduit et analysé par M. de Bechi.

En chauffant de l'acide pyrogallique avec de l'acide phtalique, Bæyer a remarqué, en 1871, la production d'une matière colorante, qu'il nomma galléine et qui possédait de grandes analogies avec les matières colorantes des bois de campêche et du Brésil.

Bæyer admit d'abord que la formation de cette matière colorante avait lieu par simple oxydation de l'acide pyrogallique, sans que l'acide phtalique jouât un rôle dans la réaction. En effet, d'autres acides organiques et la benzaldéhyde même semblaient donner la même matière colorante avec le pyrogallol. En étudiant plus exactement la réaction, ce savant reconnut bientôt que l'acide phtalique, aussi bien que les autres acides, entraient dans les molécules de la matière formée, et que des réactions analogues, fondées sur une élimination d'eau, se passaient avec des phénols autres que l'acide pyrogallique.

La connaissance de ces réactions permettait de prévoir la formation d'un nombre presque illimité de corps analogues. Bæyer s'occupa d'abord d'étudier les produits dérivés de l'acide phtalique, auxquels il donna le nom de phtaléines.

Nous avons déjà donné dans ce journal (Voir livraison de janvier 1881, p. 57 et suiv.) un extrait des différentes phases par lesquelles sont passées les hypothèses que l'on se aisait sur la constitution des phtaléines ; rappelons simplement que ces corps dérivent de la phtalide :

$$C\begin{cases} H \\ H \\ C^6H^4CO \\ O \end{cases}$$

qui, phénylée, représente la phtalophénone ou diphénylphtalide. La phénolphtaléine est de la bioxydiphénylphtalide :

$$\underbrace{C\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^4CO \\ O \end{cases}}_{\text{Phtalophénone.}} \qquad \underbrace{C\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4CO \\ O \end{cases}}_{\text{Phénolphtaléine.}}$$

Les recherches de Bæyer ont porté surtout sur la phénolphtaléine et la fluorescéine, tandis que la nature de la galléine, la première phtaléine connue, était encore à élucider, La galléine et la céruléine, cette dernière surtout, se sont introduites dans l'industrie des matières colorantes ; cette dernière est beaucoup employée par les fabricants d'indienne, à cause de sa solidité et de son prix relativement bas.

M. Bæyer engagea, en 1877, MM. Feder et Voit à reprendre l'étude de la galléine ; cette étude ne put être terminée par ces messieurs, et la suite de ces recherches fut confiée à l'auteur. Les résultats obtenus sont consignés dans les pages qu'on va lire. Le matériel a été fourni par la fabrique badoise d'aniline et de soude, à Ludwigshafen.

(1) *Annalen der Chemie* de *Justus Liebig*. — Band. 209, Heft. 2 u. 3, 1er octobre 1881, p. 249.

CHAPITRE I. — Galléine.

Dans son dernier travail (1), Bæyer donna à la galléine la formule $C^{20}H^{14}O^{8}$. D'après lui, chauffée à 180 degrés, elle perd de l'eau et se transforme en $C^{20}H^{12}O^{7}$. Bæyer envisage donc la galléine comme un anhydride de phtaléine, auquel, par analogie avec la fluorescéine, on peut attribuer la formule :

$$C\begin{cases} C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4.CO \\ O \end{cases} \quad (\text{les deux } C^6H^2(OH)^2 \text{ liés par } O;\ CO \text{ lié à } O)$$

Le fait que la galléine est susceptible de donner un dérivé tétracétylé ou tétrabenzoylé, semblait aussi parler en faveur de cette formule.

Seulement, la manière de se comporter de la galléine avec les réducteurs ne s'accorde guère avec la formule $C^{20}H^{12}O^{7}$. Traitée à froid par le zinc et la soude caustique, la galléine fixe 2 atomes d'hydrogène. Si la galléine possédait la formule de constitution admise plus haut, elle devrait, par réduction, se transformer dans un corps correspondant à la phénolphtaline, doué de propriétés acides, soit :

$$C\begin{cases} C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4\,COOH \\ H \end{cases} \quad (\text{les deux } C^6H^2(OH)^2 \text{ liés par } O)$$

Outre cela, traité par l'acide sulfurique concentré, il devrait avoir lieu une condensation analogue à celle qui a lieu avec la phénol-phtaline, qui, dans ces circonstances, fournit la phénol-phtalidine :

$$C^6H^4\begin{cases} C - C^6H^4OH \\ | \\ C(OH) \end{cases}C^6H^3OH$$

La galléine, réduite à froid, ne possède pas de propriétés acides ; elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, mais en est précipitée par l'eau sans altération.

Réduite plus énergiquement, elle fixe encore deux atomes d'hydrogène, en donnant un composé à réaction fortement acide, qui est transformé déjà à froid par l'acide sulfurique en céruléine, corps correspondant à la phénol-phtalidine. Ce produit de réduction avancée doit donc être envisagé comme correspondant à la phénol-phtaline.

Il restait à élucider la nature du premier produit de réduction, moins hydrogéné que la galline, formée en dernier lieu.

Ce corps, traité par l'anhydride acétique, donne un dérivé tétracétylé identique à celui obtenu avec la galléine. Ce résultat, étrange à première vue, faisait croire que la galléine peut fixer deux atomes d'hydrogène sans que le groupe anhydrique appartenant au reste phtalique fût scindé.

L'hydrogène se fixerait alors sur deux restes pyrogalliques, qui ont pu être partiellement oxydés dans la formation de la galléine.

Deux hypothèses se présentent :

Ou bien, dans la formation de la galléine, les deux restes pyrogalliques se sont unis par l'intermédiaire du carbone, en donnant un dérivé du diphényle :

(I)

$$C\begin{cases} C^6H\,(OH)^2 \\ C^6H\,(OH)^2 \\ C^6H^4 - CO \\ O \end{cases} \quad (\text{les deux } C^6H(OH)^2 \text{ liés par } O;\ CO \text{ lié à } O)$$

Galléine.

(1) *Berliner Berichte*, t. IV., p. 663.

Ou bien deux des restes hydroxyles de groupe pyrogallique ont subi une oxydation en donnant une quinone :

(II)

$$C\left\{\begin{array}{l} C^6H^2(OH)-O \\ C^6H^2(OH)-O \\ C^6H^4\,CO \\ O \end{array}\right.$$

Galléine.

On observe un fait analogue dans la formation du cédriret :

$$\begin{array}{l} C^6H^2(OCH^3)^2-O \\ \quad | \qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^2(OCH^3)^2-O \end{array}$$

en partant de l'éther diméthylique du pyrogallol :

$$2\,C^6H^3\begin{array}{l}(OCH^3)^2 \\ OH\end{array} - H^2 = \begin{array}{l} C^6H^2\,(OCH^3)^2-O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^2\,(OCH^3)^2-O \end{array}$$

Ether diméthyl pyrogallique. Cedriret.

Plusieurs raisons s'opposent à l'adoption de la formule (I) pour la galléine, entre autres la facilité avec laquelle le groupe diphényle se scinderait par réduction, pour se reformer non moins facilement par oxydation peu énergique et l'identité des deux composés acétylés. Les choses s'expliquent, au contraire, fort bien en admettant la formule (II).

Par fixation de 2 atomes d'hydrogène, le groupe quinonique de la galléine est réduit et l'hydrogalléine formée :

$$C\left\{\begin{array}{l} C^6H^2(OH)^2 > O \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4\,CO \\ O \end{array}\right.$$

ne possède naturellement pas de caractère acide, ni ne peut se transformer en phtalidine sous l'influence de l'acide sulfurique.

Le fait que la galléine donne le même produit d'acétylisation que son dérivé de réduction qui se produit à froid, s'explique en admettant que pendant l'acétylisation le groupe quinonique est détruit. Cette réaction n'est pas sans analogies. La quinone donne, d'après Sarauw (1), avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, de la diacétylhydroquinone. Il en est de même pour le chloranile, qui, traité par le chlorure d'acétyle (2), fournit de la diacétyltétrachloro-hydroquinone (Graebe.)

La galléine n'a donc pas pour formule $C^{20}H^{12}O^7$, comme Bæyer avait d'abord supposé, mais plutôt $C^{20}H^{10}O^7$. Son premier produit de réduction, l'hydrogalléine, $C^{20}H^{12}O^7$, dont nous avons donné plus haut la formule de constitution, fixe encore 2 atomes d'hyrogène en se transformant en galline :

$$C\left\{\begin{array}{l} C^6H^2(OH)^2 > O \\ C^6H^2(OH)^2 \\ C^6H^4\,COOH \\ H \end{array}\right.$$

Finalement, ce dernier produit peut être encore réduit en fournissant un dérivé analogue au phtalol, le gallol :

(1) *Berliner Berichte*, t. XII, p. 680.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 13.

$$C\begin{cases} C^6H^2(OH)^2 \diagdown \\ C^6H^2(OH)^2 \diagup O \\ C^6H^4\ CH^2OH \\ H \end{cases}$$

qui est l'ancienne galline de Bæyer.

La galline donne, avec l'anhydride acétique, un éther tétraacétylique, et le gallol un éther pentacétylique.

Traitée par le brome, la galléine donne un dérivé bibromé

Le chlorure de phosphore n'agit qu'à 170 degrés sur la galléine, en donnant lieu à une réaction compliquée, qui semble fournir des produits de substitution.

Fondue avec la potasse, la galléine est scindée de la même manière que la phénol-phtaléine; elle donne de l'acide benzoïque et, par fixation de 2 H, l'anhydride d'une acétone dyrogallique. L'équation suivante exprime la réaction :

$$\underbrace{C\begin{cases} C^6H^2OH - O \\ C^6H^2OH - O \quad (>O) \\ C^6H^4 - CO \\ O \end{cases}}_{\text{Galléine.}} + H^2O + H^2 = \underbrace{C\begin{cases} C^6H^2(OH)^2 \diagdown \\ C^6H^2(OH)^2 \diagup O \\ O \end{cases}}_{\text{Anhydride de l'acide pyrogallique.}} \underbrace{\begin{matrix} C^6H^5 \\ COOH \end{matrix}}_{\text{Acide benzoique.}}$$

C'est un fait digne de remarque que la fluorescéine, qui a tant d'analogies avec la galléine, ne donne pas lieu à la même réaction par fusion potassique, mais fournit, au lieu de la monorésorcine-phtaléine, avec élimination de 1 molécule de résorcine :

$$C\begin{cases} C^6H^3OH \diagdown \\ C^6H^3OH \diagup O \\ C^6H^4 - CO \\ O \end{cases} + 2H^2O = C^6H^4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + C\begin{cases} C^6H^3(OH)^2 \\ C^6H^4COOH \\ O \end{cases}$$

CHAPITRE II. — **Céruléine.**

La transformation de la galline en céruline, en traitant la première par l'acide sulfurique concentré, a lieu de la même manière que celle de la phénol-phtaline en phénol-phtalidine, c'est-à-dire d'après l'équation :

$$C\begin{cases} C^6H^2(OH)^2 \diagdown \\ C^6H^2(OH)^2 \diagup O \\ C^6H^4COOH \\ H \end{cases} - H^2O = C^6H^4 \begin{cases} C - C^6H^2(OH)^2 \diagdown \\ \ \vert \qquad\qquad\qquad\quad O \\ C - C^6H(OH)^2 \diagup \end{cases}$$

La céruline donne un dérivé tétracétyle, tout comme la phénol-phtaline en donne un biacétylé. Dans les deux cas, le groupe oxhydrylé uni au carbone central n'est pas susceptible de fixer de l'acétyle.

Par oxydation, la céruline se transforme en céruléine, produit qui peut être obtenu directement en chauffant la galléine avec de l'acide sulfurique concentré. La céruléine contient donc aussi un groupe quinonique ; sa constitution devrait être exprimée par la formule :

$$\begin{matrix} HO \diagdown & & C^6H^2\ (OH) - O \\ & C & \quad >O \qquad \vert \\ C^6H^4 & & C^6H\ \ (OH) - O \\ & C & \\ & \Vert & \\ & O & \end{matrix}$$

Un pareil corps devrait donner un dérivé tétracétylique, tandis qu'on ne peut introduire que 3 groupes acétyles dans la molécule ; le corps rouge ainsi formé peut se transformer en un composé incolore par réduction au moyen de l'acide sulfureux.

Comme il est difficile d'admettre que le groupe quinonique reste inaltéré dans la réac-

tion, et que, contrairement à toute analogie, un groupe acétyle s'unisse à l'oxygène du carbone central, l'auteur admet que dans la formation de la céruléine, il a lieu une anhydrisation partielle, de manière à permettre à l'un des atomes de carbone central de s'unir à un reste pyrogallique :

```
     O
     | \C⁶ H²———————— O
     C/     \_______O |
C⁶H⁴<  \C⁶ H (OH)/——— O
     \C/
      ‖
      O
```

Cette hypothèse est vérifiée par le fait que la triacétylcéruléine peut aussi être obtenue par oxydation de la tétracétylcéruléine.

Cette dernière a sûrement pour formule :

```
        C⁶H²(OC²H³O)²
       /             \
      C               O
C⁶H⁴< | \C⁶H (OC²H³O)²/
      C/
      |
      OH
```

Par l'oxydation, ce corps pourrait bien former un groupe quinonique par l'élimination de deux restes acétyles, en donnant une biacétylcéruléine. Il ne saurait, toutefois, donner d'une manière nette un éther biacétylé à groupe quinonique.

Mais on peut s'expliquer fort bien que cet éther de la céruléine donne à l'oxydation d'abord une tétracétylcéruléine, dont la constitution serait probablement exprimée par la formule :

```
OH\   /C⁶H²(OC²H³O)²
    C               \
C⁶H⁴<  \C⁶H (OC²H³O)/O
    \C/
     ‖
     O
```

laquelle, au moment de sa formation, perdrait 1 molécule d'acide acétique, en donnant une triacétylcéruléine de la formule :

```
     O
     | \C⁶H²(OC²H³O)
     C/             \
C⁶H⁴<  \C⁶H (OC²H³O)²/O
     \C/
      ‖
      O
```

La formule admise plus haut pour la céruléine présente alors un grand degré de probabilité.

Quant au dérivé incolore obtenu par réduction de la triacétylcéruléine, ce pourrait être une triacétylcéruline; il est toutefois plus probable que ce soit le dérivé d'une tétrahydrocéruléine, isomère avec la céruline, et correspondant à la formule :

```
H\   /C⁶H²(OH)²
   C           \
C⁶H⁴<  \C⁶H (OH)²/O
   \C/
    ‖
    O
```

Un fait qui parle en faveur de cette hypothèse est que le composé en question s'oxyde rapidement en solution acide, ce qui n'a pas lieu pour la céruléine.

Chauffée avec la poussière de zinc, la céruléine donne du phénylanthracène, tout comme le phényloxanthranol.

CHAPITRE III. — **Galléine et ses dérivés du groupe du triphénylméthane.**

I. — Galléine

La préparation de ce corps a été indiquée par Bæyer dans son premier Mémoire. On chauffe 1 partie d'anhydride phtalique avec 2 parties d'acide pyrogallique à 190-200 degrés pendant quelques heures. La masse est dissoute dans l'alcool et précipitée par l'eau; on répète plusieurs fois cette opération et on achève de purifier le produit par l'intermédiaire de son dérivé acétylé, qui sera décrit plus loin.

On obtient ainsi une poudre d'un brun rouge ou des petits cristaux d'un vert jaunâtre à éclat métallique. Séchés à 180 degrés, ils présentent la composition $C^{20}H^{10}O^{7}$. Chauffés plus fort, ils se carbonisent. La galléine est difficilement soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide. L'alcool la dissout facilement, en donnant un sel d'un rouge foncé. Elle est difficilement ou pas soluble dans l'éther, l'acide acétique et l'acétone, la benzine et le chloroforme.

L'acide sulfurique dissout la galléine à froid; l'eau la reprécipite inaltérée. En chauffant à 100 degrés, il y a condensation partielle, et à 190-200 degrés elle se transforme en céruléine. (Voir plus loin.)

L'acide nitrique décompose la galléine déjà à froid, sans donner de dérivés nitrés.

Sels de la galléine. — La galléine se dissout, dans les alcalis et les carbonates alcalins, en rouge; un excès d'alcali donne une solution bleue, qui vire au rouge par addition ménagée d'acide. Le sel ammoniacal n'est pas décomposé par ébullition comme celui de la phénol-phtaléine.

Tétracétylgalléine. — On chauffe parties égales de galléine et d'acétate de sodium anhydre avec 3 à 4 parties d'anhydride acétique pendant trois à quatre heures au réfrigérant ascendant. La masse solide est traitée à l'eau froide, filtrée et cristallisée par la benzine. On obtient ainsi de petites lamelles incolores, fondant à 247-248 degrés, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme et l'acétone, insolubles dans l'éther. Une longue ébullition avec l'eau les saponifie; les alcalis agissent déjà à froid.

Tétrabenzoylgalléine. — On l'obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur la galléine; il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique à 150 degrés; on achève la réaction en chauffant à 200 degrés. On verse le produit dans l'eau, et on le purifie par différents dissolvants. On obtient ainsi finalement de fines aiguilles incolores, fondant à 231 degrés, solubles dans l'éther, l'acétone, l'alcool, la benzine et le chloroforme. L'eau bouillante est sans action sur la benzoylgalléine ; la potasse la décompose à une faible chaleur.

II. — Bibromogalléine $C^{20}H^{8}Br^{2}O^{7}$.

La meilleure manière de préparer ce corps est la suivante : on suspend 1 partie de galléine dans 20 parties d'acide acétique, et on additionne le liquide d'une solution acétique de brôme. Après deux heures, tout est dissous, et en exposant la liqueur au bain-marie, il se sépare des cristaux brillants, d'un vert-jaune doré, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique. La bibromogalléine est facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone, plus difficilement dans la benzine et le chloroforme.

La potasse et la soude la dissolvent avec une magnifique couleur bleue, qui devient rougeâtre par dilution avec l'eau. L'ammoniaque donne une solution d'un violet foncé.

Les acides précipitent de ces solutions les flocons rouges de bromogalléine.

Tétracétylbibromogalléine.

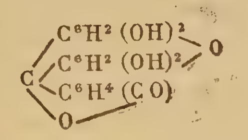
On l'obtient en chauffant la bromogalléine avec de l'anhydride acétique. En précipitant par l'eau, on obtient des cristaux d'un jaune clair, qui, cristallisés dans l'acide acétique, se transforment en lamelles incolores, fondant à 234 degrés.

III. — Hydrogalléine.

On décolore à froid une solution de galléine dans la potasse par la poussière de zinc, acidifie la solution à l'acide sulfurique, et extrait à l'éther l'hydrogalléine formée. Par évaporation de l'éther, il reste une huile rougeâtre, qui ne tarde pas à se solidifier en une poudre cristalline.

L'hydrogalléine est facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone; difficilement dans l'eau; insoluble dans la benzine et le chloroforme. Les alcalis la dissolvent lentement, avec une coloration bleue. Les solutions s'oxydent à l'air; en solution acide, sa stabilité est beaucoup plus grande. Elle ne décompose pas les carbonates.

Comme on l'a vu plus haut, l'hydro-galléine est l'anhydride de la véritable phtaléine pyrogallique :



Elle donne par ébullition avec l'anhydride acétique la même tétracétylgalléine qu'on obtient en traitant la galléine par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium anhydre. L'acide sulfurique concentré la décompose à froid, sans agir sur la galléine qui se produit. La même réaction a lieu avec l'acétylgalléine.

IV. — Galline

On chauffe une solution ammoniacale de galléine, en l'additionnant peu à peu de poussière de zinc. Pour reconnaître la fin de l'opération, on prend de temps en temps une tâte, qu'on additionne d'acide sulfurique; on extrait à l'éther, et il reste un corps qu'on transforme en céruline par l'acide sulfurique; en arrosant le produit d'ammoniaque, il se forme une liqueur verte si la réduction est complète, car la céruline s'oxyde et se transforme en céruléine; si la solution ammoniacale devient violâtre, cela indique qu'il y a encore de la galléine ou de l'hydrogalléine inaltérée, c'est-à-dire que la réduction n'a pas été poussée assez loin. Au contraire, la réduction a été trop loin s'il s'est déjà formé du gallol, qui ne saurait donner de la céruleine. En additionnant d'NH^3 la solution éthérée, on obtient une coloration violette, qui devient rapidement d'un violet sale.

En réduisant de petites quantités de galléine à la fois, par exemple 2 grammes, la réduction est terminée au bout de deux heures. On acidifie alors la solution ammoniacale avec de l'acide sulfurique, et on laisse refroidir, à l'abri de l'air, après filtration; la galline se sépare sous forme de gouttelettes huileuses, qui deviennent bientôt solides. La galline étant assez soluble dans les acides dilués, il est préférable d'extraire la solution acide à l'éther.

La galline forme de fines aiguilles incolores, qui se colorent rapidement en rouge à l'air; elle est facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'acétone; plus difficilement dans l'eau. La galline est un véritable acide qui décompose les carbonates avec effervescence; l'acide sulfurique concentré la transforme déjà à froid en céruline. Chauffée avec l'anhydride acétique, elle donne un dérivé tétracétylé doué de propriétés acides, qui cristallise en lamelles incolores et fond à 220 degrés.

V. — Gallol

Bæyer a déjà décrit la préparation de ce corps (1), ainsi que ses propriétés. Ajoutons que le gallol se forme encore en chauffant pendant plusieurs jours une solution alcaline

(1) *Berliner Berichte*, t. IV, p. 555.

de galléine avec de la poussière de zinc; cette méthode est peu pratique, car le gallol en solution alcaline s'oxyde très-facilement.

Le gallol contenant 5 groupes (OH), donne naturellement un dérivé pentacétylé, qui cristallise en petites lamelles à peu près incolores, fondant à 230 degrés.

VI. — Action de la potasse fondante sur la galléine
Anhydropyrogallol-acétone.

On introduit peu à peu 1 partie de galléine dans 6 parties de potasse fondante; la masse, d'abord d'un bleu d'acier, écume vivement et prend une couleur brune; la réaction est terminée lorsqu'une tâte se dissout complètement dans l'eau en brun foncé. On précipite alors la solution aqueuse par l'acide sulfurique, on lave le précipité et on le dessèche au bain-marie. On obtient ainsi l'acétone mentionnée sous forme d'une poudre cristalline d'un brun clair. Les rendements sont de 40 pour 100 de la théorie. Les eaux-mères contenaient de l'acide benzoïque, que l'on peut extraire à l'éther.

L'anhydropyrogallol-acétone se dissout dans la potasse en jaune brun; elle est difficilement soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide, ainsi que dans la benzine et le chloroforme. On peut la réduire au moyen de l'amalgame de sodium en solution acétique; le produit de réduction n'a pas encore été étudié; chauffée avec la poussière de zinc dans un courant d'hydrogène, elle donne une huile jaune, se solidifiant après un certain temps sur l'acide sulfurique; son odeur rappelle celle du diphénylméthane; le rendement est très-faible. L'acétone fond à une température élevée en se décomposant. Le chlorure de phosphore l'attaque difficilement. Chauffée avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, elle donne un dérivé tétracétylé, qui cristallise de la benzine en petits cubes incolores fondant à 237 degrés.

CHAPITRE IV. — **Dérivés de la galléine appartenant au groupe du phénylanthracène.**

I. — Céruléine

Il y a peu de chose à ajouter sur la préparation de ce corps; elle a lieu d'après les indications données par Bæyer dans son premier Mémoire.

Depuis la publication de ce premier travail, les applications de la céruléine se sont considérablement étendues; elle joue un certain rôle dans la fabrication des indiennes, et elle diffère notablement des autres phtaléines (érosine, primerose, éythrosine, etc.) par sa grande stabilité.

D'après la formule admise plus haut comme exprimant la constitution de la céruléine, ce fait s'explique aisément par la nature toute particulière de la céruléine, qui est à la fois une quinone à groupe rosolique.

La céruléine donne un dérivé triacétylé peu stable, qui cristallise en aiguilles rouges, solubles dans l'alcool, l'acétone, la benzine et le chloroforme. Ce corps se combine à l'acide sulfureux, en donnant un composé incolore. L'acétylcéruléine est également décolorée par la poussière de zinc; le produit obtenu est très-oxydable et n'a pas pu être analysé.

II. — Céruline

Elle se forme par l'action de l'acide sulfurique sur la galline et par réduction de la céruline avec l'ammoniaque et la poussière de zinc à chaud. La solution acidifiée est extraite à l'éther et le liquide évaporé abandonne la céruline sous forme d'un corps rouge très-oxydable, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, avec une fluorescence d'un jaune verdâtre. Traitée directement à l'anhydride acétique ou au chlorure d'acétyle, on ne parvient pas à préparer son dérivé acétylique. On obtient facilement ce dernier en traitant la céruléine simultanément avec l'anhydride acétique et la poussière de zinc. On obtient ainsi, après élimination du zinc à l'état de sulfure et extraction au

chloroforme, de fines aiguilles jaunes, fondant à 256 degrés, solubles dans l'alcool, le chloroforme et la benzine. Légèrement oxydée, la tétracétylcéruline régénère la triacétylcéruléine.

III. — Transformation de la céruléine en phénylanthracène

On mélange une partie de céruléine avec 20 parties de poussière de zinc et on chauffe le mélange dans un tube à combustion dans un courant d'hydrogène. Il distille une huile jaune, qui ne tarde pas à se solidifier et qu'on peut cristalliser dans l'alcool en lamelles jaunâtres. Ce corps est constitué par du phénylanthracène ; en effet, soumis à l'oxydation, il donne du phényloxanthranol, facile à reconnaître par son point de fusion (208 degrés) et la couleur pourprée caractéristique de sa solution dans l'acide sulfurique concentré.

PERFECTIONNEMENT A LA FABRICATION DE LA SOUDE BRUTE

Par M. Louis Faucheux

Ingénieur des arts et manufactures, breveté s. g. d. g.

Les chimistes que la destinée a appelés à vivre en contact perpétuel avec les fours à soude savent combien la fabrication de la soude brute, malgré les explications ingénieuses qui ont été fournies sur ses réactions, présente encore d'obscurité, combien elle dépend de la qualité des produits employés et comment, même avec des matières premières de provenance invariable, il y a toujours à tâtonner et à modifier pour maintenir le rendement, la qualité des sels, leur degré, leur causticité, la facilité du lessivage, etc...

On réaliserait de bien grands progrès en débrouillant complètement ce chaos, et le procédé Leblanc présente encore, sous ce rapport, un grand avenir. — On voit, en effet, aujourd'hui, qu'il faut à des usines 215 à 218 kilogrammes de soude brute pour faire 100 kilogrammes de sels de soude, tandis que d'autres en emploient encore 270 et 280 ; et de même, on trouve d'une usine à l'autre des différences très-sensibles au point de vue de la consommation du charbon, de la qualité des produits, etc...

Depuis son origine, la fabrication de la soude brute n'a présenté aucun progrès notable ; les fours tournants seuls ont apporté une innovation au mode ancien d'opérer ; ils présentent certains avantages le jour où la main-d'œuvre spéciale aux fours à mains devient chère, exigeante et difficile à recruter ; mais il y a de sérieux inconvénients dans l'augmentation de consommation du charbon de foyer et de mélange, et une dépense considérable à amortir dans un temps relativement court.

Dans une usine où la fabrication de la soude brute par les fours à mains est bien comprise, et où la main-d'œuvre spéciale est encore facile à se procurer, il n'y a, à mon avis, aucun avantage à employer des fours tournants. Je pensais, lors de mes voyages en Angleterre, avoir à modifier cette opinion ; je croyais trouver là des procédés de fabrication plus perfectionnés ; mais j'ai été tout surpris de voir que la production journalière était même un peu inférieure à celle des usines françaises, que la consommation du charbon y était bien plus considérable, et que la qualité des produits laissait beaucoup à désirer.

J'ai réalisé, il y a quelque temps déjà, dans cette fabrication, un perfectionnement qui, bien que très-simple, n'en a pas moins été fécond en résultats industriels à divers points de vue.

Le four à soude brute a besoin, pour cela, d'un arrangement spécial très-peu coûteux à établir et que je ne ferai qu'indiquer. Une sorte de troisième sole, disposée d'une manière particulière pour rendre la manutention très-facile, est mise à la suite de la seconde ; on y étale à part le calcaire devant servir à toute une opération ; il emmagasine la chaleur et est porté au rouge ; lorsque la deuxième sole est libre, on le fait passer sdesus, et on ajoute le charbon de mélange et le sulfate.

Voici ce qui se passe : Les matières fraîches, mises directement sur la seconde sole, charbon, calcaire et sulfate, passent habituellement un temps fort long à se mettre en équilibre de température avec le four ; plus ce temps est long, plus le charbon de mélange se dépense par la combustion et plus il en faut une forte quantité ; de même, plus il faut de charbon de foyer.

En faisant ainsi chauffer d'avance la partie de ce mélange non altérable par la chaleur, telle que le calcaire, on diminue la durée de l'opération, et, par conséquent, la proportion de charbon. De plus, cette calcination préalable du calcaire produit la combinaison avec la chaux de tous les corps tels que la silice, l'alumine, etc., qui, une fois à l'état de silicate et d'aluminate de chaux, n'ont plus tendance à former des composés de soude insolubles, tels que les silico-aluminates, rendant quelquefois le lessivage si difficile.

On arrive ainsi à diminuer de près de 30 pour 100 la portion totale de charbon employé, à augmenter notablement la production d'un four, car il est alors très-facile de la porter à 9 et même 10,000 kilogrammes de sulfate par vingt-quatre heures ; en outre, les résidus du lessivage de la soude ainsi obtenue ne contiennent plus que 1,5 à 1,8 pour 100 de carbonate de soude total, en employant de mauvais calcaires siliceux et alumineux, donnant toujours des charrées à 6 ou 7 pour 100 de soude soluble et insoluble, supposée ramenée à l'état de carbonate.

Ces résultats sont obtenus avec une dépense d'installation très-faible par four. C'est avec une série de petits perfectionnements de ce genre, qui sont plutôt des tours de main que des découvertes sérieuses, que l'on peut abaisser considérablement les prix de revient du procédé Leblanc et arriver à le mettre dans des conditions supérieures à celles des procédés qui cherchent à lui faire concurrence.

Une disposition très-simple me permet aussi de faire cette application aux fours tournants. Bien que, jusqu'à présent, je n'aie pas eu occasion de la mettre à exécution, je suis persuadé qu'elle produirait d'aussi bons résultats qu'avec les fours à mains, que l'on diminuerait notablement la quantité de charbon consommé, et que l'on pourrait augmenter de près d'un tiers la quantité de sulfate mis en œuvre ; ce point-là est capital, car la production de ces fours est réellement peu en rapport avec les frais d'installation qu'ils nécessitent, quand on la compare à celle des fours à mains bien dirigés, et aucune usine ne peut répondre que les exigences toujours croissantes de la main-d'œuvre ne la forceront pas, un jour ou l'autre, à adopter ces appareils.

ADULTÉRATION DES HUILES ESSENTIELLES (1)

A la dernière réunion annuelle de la Société occidentale du Commerce de drogues, M. Géo A. Kelly, de Pittsburg, président du comité qui s'occupe de l'adultération des médicaments, a fait un rapport instructif, dont nous détachons le passage suivant :

« Nous jugeons à propos de présenter quelques faits au sujet de l'adultération fréquente et honteuse des huiles essentielles, et quelques indications pratiques pour reconnaître la pureté de ces dernières ; ces indications peuvent paraître simples, grossières, dépourvues de nouveauté ; mais elles ont l'avantage d'être pratiques, faciles à suivre, et ne demandent ni appareils coûteux ni manipulation délicate.

Le moyen le plus facile de reconnaître la présence de l'alcool, est de verser une certaine quantité d'huile dans un plat de verre, de la mettre dans l'obscurité et de la toucher avec une allumette enflammée. Y a-t-il de l'alcool, l'huile ou plutôt l'alcool prendra feu et brûlera avec la flamme caractéristique bleue, sans fumée. L'huile ne brûlera que quand elle aura été chauffée jusqu'à son point d'ébullition, au moment où la flamme deviendra jaune et fumeuse. Un autre essai d'alcool consiste à prendre un tube gradué contenant de l'eau jusqu'à une certaine hauteur marquée ; on ajoute un peu d'huile ; on

(1) *Journal de science appliquée* (1er juin 1881).

NOM DE L'HUILE	ADULTÉRATION	GENRE D'ESSAI
Toute-épice	Huile, clous de girofle	Comparaison avec modèle.
Amandes	Huile myrbane	Dissolution d'une simple goutte dans 2 onces d'alcool. La solution aura un goût d'amande franchement meilleur ; la substance adultérée, un goût faible et douceâtre.
Ambre	Huiles de charbon et térébenthine	Comparaison avec l'odeur de l'huile pure.
Laurier	Piment et clous de girofle	Examen des solutions d'huiles pures.
Bergamote	Orange, quand cette huile est meilleur marché ; alcool également	Par comparaison. La bergamote a un goût franchement meilleur ; moins bon quand elle est mêlée avec l'orange.
Cajepute	Esprit de térébenthine	Par comparaison.
Graine de Carvi	Avec de l'huile de paille	—
Cèdre	Esprit de térébenthine	—
Cannelle de Ceylan	Cassia	Comparaison du goût.
Citronelle	Térébenthine, et dernièrement avec l'huile de cocoa	On se sert d'un tube d'essai ; on y met un mélange réfrigérant ; l'huile de cocoa se congélera.
Cubèbes	Copayer	Comparaison et poids spécifique.
Rose de géranium	Palmrosa, ou qualités inférieures	Comparaison.
Ciguë	Esprit de térébenthine	—
Grains de genièvre	—	—
Citron	Alcool, térébenthine et huile de castor	—
Lavande	Térébenthine et qualités d'huiles inférieures	—
Arille	Nutmegs	—
Marjolaine	La marjolaine française est la plupart du temps adultérée avec le pennyroyal	—
Mélisse	Herbe de citron	—
Graine de moutarde	Bisulfure de carbone	Analyse chimique.
Néroli	Petit grain	Odeur.
Menthe poivrée	Pennyroyal, térébenthine et cubèbes	—
Rose	Blanc de baleine, rose géranium, citronelle et cubèbes	—
Rose-Marie	Qualités inférieures et térébenthine	—
Bois de sandal	Baume copayer, huile copayer, huile de cèdre de bois	—
Menthe verte	Pennyroyal et térébenthine	—
Sapin	Esprit de térébenthine	—
Tanaisie	—	—
Vétivert	Patchouly	—
Verveine	Herbe de citron	—
Bois d'écrou	Esprit de térébenthine	—

agite vivement le tube : l'alcool se combine avec l'eau; on laisse reposer; l'huile se sépare de l'eau et descend au-dessous de la marque d'une longueur proportionnée à la quantité d'alcool ajoutée. S'il n'y a guère que de l'huile, le phénomène est inverse. L'alcool, dans les huiles de citron, de bergamote, et d'orange, peut être révélé instantanément; à cet effet, on met dans le tube d'essai un cristal de fuchsine. insoluble dans l'eau; l'alcool de l'huile dissoudra tout de suite le cristal et développera une couleur rose. Ce fait n'a pas lieu avec l'huile.

L'éther peut aisément être séparé par distillation fractionnée; sa volatilité extrême permet de l'éliminer avant l'échauffement de l'huile. Les huiles fixes peuvent être déterminées par une tache laissée sur du papier blanc non collé après evaporation de l'huile essentielle. Toutes les huiles essentielles (sauf la rose de Turquie) s'évaporent sans laisser cette tache. L'essai de saponification avec la soude caustique ou la potasse découvrira également la présence des huiles fixes. Cet essai, cependant, ne peut s'appliquer à l'huile de cassia, de clous de girofle ou de pyrole. La constatation des fraudes commises au moyen d'autres huiles essentielles de qualité inférieure présente de plus grandes difficultés ; elle exige en bien des cas une analyse chimique, et toujours un certain degré de connaissances, acquis seulement au prix de l'expérience. Un tableau présenterait le poids spécifique de chaque huile essentielle pure, et le poids spécifique, à chaque arrivage d'huile, serait contrôlé au moyen d'un hydromètre; tout écart sensible au tableau indiquerait l'adultération, bien que celle-ci ait été dernièrement marquée par l'addition de chloroforme ou de bisulfure de carbone; ces corps sont facilement trahis par leur odeur particulière quand l'huile est légèrement chauffée, ou par la distillation fractionnée.

On peut classer les huiles essentielles en huiles denses et huiles légères, le poids spécifique de l'eau étant pris pour unité. Les huiles denses sont-elles adultérées au moyen des huiles légères, pour les contrôler, on les agite avec de l'eau dans un long tube d'essai ; au bout de quelques instants de repos, l'huile légère monte à la surface, elle est décantée, et le mélange se trahit par l'odeur ou le goût. Les huiles denses sont celles de cassia, généralement adultérées avec de l'alcool et des huiles fixes; celles de clous de girofle, adultérées avec les cubèbes, la térébenthine et le copayer (ici, on se sert de l'eau et de la saponification); celles de sassafras et de pyrole, contrôlées par l'hydromètre. L'huile de pyrole est en général frelatée avec l'huile de sassafras, meilleur marché ; celle-ci peut être séparée partiellement; on saponifie l'huile de pyrole avec une solution de potasse caustique. L'huile de sassafras résistera à la saponification, et dès lors elle est facile à reconnaître. La substance adultérante la plus commune est l'esprit de térébenthine, qui ne peut se trahir que par son goût, excepté dans l'huile de menthe poivrée. L'huile pure de menthe poivrée, mise en contact avec de l'iode sublimé n'éprouvera avec lui aucun changement, ou, si elle est fraîchement distillée, provoquera quelques vapeurs. Si elle est mêlée à de la térébenthine, l'iode fulminera avec force.

Chaque négociant doit avoir des échantillons d'huiles *parfaitement* pures; ils seraient des bases de comparaison relativement à l'odeur et au goût des huiles nouvellement achetées; en bien des cas, l'odeur et le goût sont l'unique moyen de reconnaître la valeur ou la pureté de ces marchandises.

L'origine de la brillante teinte verte, connue sous le nom de *vert aldéhyde*, est assez curieuse. En 1861, un chimiste français, obtint un très-beau bleu par l'action de l'aldéhyde sur une solution d'un sel de rosaniline dans l'acide sulfurique. La couleur, toute magnifique qu'elle était, se montrait tout à fait rebelle à l'application comme teinture : on ne pouvait la fixer sur les tissus. Après un certain temps, un autre chimiste, nommé Cherpin tentait plusieurs efforts inutiles pour fixer le bleu. Il parla de cette difficulté à un photographe de ses amis; celui-ci ne connaissait naturellement, en fait d'agent chimique, que l'hyposulfite de soude, employé pour *fixer* les épreuves de photographie. Le chimiste Cherpin, plus entendu en la matière, suivit le conseil du photographe, qui lui recommandait l'usage de l'hyposulfite de soude. Le résultat fut merveilleux. Quel fut son étonnement de trouver que, au lieu de fixer son bleu, il arrivait à une splendide teinte verte, qui reçut plus tard le nom de vert aldéhyde et qui a pris un rang important dans l'industrie.

PROCÉDÉS — RECETTES — NOTES DIVERSES

Sur la couleur et les réactions des métaux du groupe fer-cuivre.

Par Bayly

Aux résultats de ses recherches sur ce sujet, qu'il a publiés antérieurement, l'auteur ajoute les suivants :

1 mélange de 1 partie sulfate de cuivre et $^1/_2$ partie sulfate de fer présente, à 5° centigrades, un aspect semblable à celui d'une solution de sulfate de nickel; à 15 degrés, un mélange de parties égales de sulfate de fer et de sulfate de cuivre possède la couleur d'une solution de sulfate de nickel.

Les deux mélanges suivants sont chromatiquement neutres : 20 parties cuivre, 7 parties fer, 6 parties cobalt, et 13 parties cuivre, 8,75 parties nickel, 6 parties cobalt; de sorte que, sous le rapport de leur pouvoir colorant, 8,75 parties de nickel équivalent à 7 parties de fer, plus 7 parties de cuivre.

Ces solutions, incolores et opaques, ne laissent pas passer la lumière, si elles sont en couches suffisamment épaisses; la lumière qui les traverse, lorsqu'elles sont en couches minces, est blanche et composée de deux rayons complémentaires, dont l'un a son centre dans le jaune et l'autre dans l'indigo. Dans certaines conditions que l'auteur indique, le nickel donne des solutions jaunes; le cuivre, des solutions d'un rouge de cuivre, et le cobalt, des solutions jaune orange. (*Chem. News*, t. XLIII, p. 244.)

Remarques sur les oxydes du manganèse.

Par Spencer-Umfreville-Pickering

Voici les conclusions auxquelles l'auteur est conduit par ses recherches très-étendues sur ce sujet :

I. — On obtient de l'hydrate d'oxyde de manganèse parfaitement pur en décomposant le sesquichlorure de manganèse par une très-grande quantité d'eau. Cet oxyde, cependant, ne renferme pas toute la quantité d'oxygène qui correspond au bioxyde de manganèse. Dans tous les oxydes qui ont été examinés, et quel que fût leur degré de pureté, le rapport entre le bioxyde qu'ils renfermaient et le protoxyde oscillait entre 0,494 et 7,423. Tous aussi subirent une modification dans leur composition, lorsqu'ils furent chauffés de 100 à 200 degrés; dans six cas sur sept, il y a absorption d'oxygène.

II. — Dans tous les cas où l'on observa une altération à 100 degrés, celle-ci augmenta lorsqu'on chauffa à 200 degrés. Les phénomènes qui ont lieu au-delà de cette limite sont sans relation avec ce qui se passe à 100 degrés.

III. — Le degré de l'altération subie par les oxydes lorsqu'on les chauffe semble dépendre de la quantité d'eau qu'ils renferment. Le seul oxyde qui n'avait pas subi d'altération était aussi le seul qui était complètement anhydre. Le degré d'hydratation n'est d'ailleurs pas seul à influer sur l'altération des oxydes.

IV. — Les oxydes qui perdirent le plus d'oxygène par l'élévation de la température avaient été soumis à l'expérience immédiatement après avoir été préparés, et avant d'être séchés.

V. — Les changements dans la composition se sont opérés dans l'espace d'une heure, après que le produit fût devenu parfaitement sec.

VI. — Les oxydes du manganèse, abandonnés à eux-mêmes pendant un temps assez long, subissent un changement moléculaire; alors, ils se comportent aussi différemment

sous l'action de la chaleur. La modification moléculaire n'est accompagnée d'aucun changement dans la composition empirique des oxydes.

De petites quantités d'oxyde de manganèse ayant été chauffées dans un creuset de platine, sur un brûleur de Bunsen, on obtint des oxydes secondaires dont la composition est d'une constance remarquable. Toutefois, lorsque la pression du gaz augmenta, les résultats devinrent moins constants, et chez quelques-uns la réduction a dépassé de beaucoup Mn^3O^4. (*Chem. News*, t. LXIII, p. 227.)

CORRESPONDANCE

M. J. Piccard, nous adresse la lettre suivante accompagnée d'une brochure qu'il vient de publier à Bâle en octobre dernier, en réponse aux observations de M. Ch. Lauth, que nous avons publiées dans notre dernier numéro, novembre p. 1042, sur les desiderata de la loi française des brevets. Dr. Q.

Bâle, 19 novembre 1881.

« Monsieur,

Dans l'introduction au rapport de la classe 47 que vous venez de reproduire dans votre estimable journal, je suis l'objet d'une interpellation personnelle (page 1044 de votre dernier numéro, à laquelle vous ne me refuserez pas le droit de répliquer.

Abonné et lecteur assidu du *Moniteur scientifique*, j'ai eu l'occasion de me convaincre de vos principes d'impartialité, d'indépendance de toute cotterie et de loyauté dans la discussion.

Je puis ajouter que, dans cette question, je suis parfaitement désintéressé, puisque comme chimiste de la salubrité publiqne de Bâle, je n'ai avec les fabriques de matières colorantes que des rapports officiels pas toujours agréables.

Agréez, Monsieur le Rédacteur, l'assurance de ma haute considération.

Dr Piccard.

Professeur de chimie à l'Université de Bâle.

Voici le passage de l'intéressante brochure de M. Piccard qui vise spécialement M. Ch. Lauth et que nous allons reproduire pour justifier les paroles obligeantes que nous adresse M. Piccard.

« Le second point me touchant personnellement, je serai plus court. Pour me mettre en opposition avec moi-même, M. Lauth coupe de la seconde phrase qu'il cite de mon rapport toute la seconde moitié qui seule lui donne son véritable sens: « Je sais bien « qu'entre concurrents le soudoiement des ouvriers et des contre-maîtres est en pleine « vigueur. » Ici M. Lauth de mettre sans gêne un point final et de tirer triomphalement la conclusion: « Cet aveu basé assurément sur l'expérience que le savant professeur de Bâle « a acquise dans ces dernières années à plusieurs reprises dans sa propre ville, est un « argument sans réplique en faveur des brevets. » Ce serait en effet sans réplique si je n'avais pas dit précisément le contraire: « Je sais bien qu'entre concurrents le soudoie- « ment des ouvriers et contre-maîtres est en pleine vigueur; *mais j'ai pu me convaincre* « *qu'il l'était tout aussi bien en France qu'en Suisse malgré les brevets*. On ne pourrait donner « de meilleure preuve de leur inefficacité.....

« .....Je me suis trouvé à Paris entouré de ce monde tant d'inventeurs que d'industriels « et, de toute ma vie (même à Bâle, n'en déplaise à M. Lauth) je n'ai entendu prononcer « aussi souvent les mots de voleur, huissier, procès, jugement, recours. Pas une matière « colorante n'apparaît à l'horizon qu'elle ne donne lieu à une série de réclamations. Une

« grande partie des bénéfices se dépense en chicanes. Et lorsque quelques années plus « tard, on jette sur cette triste histoire un coup-d'œil rétrospectif, presque toujours on « voit que ce n'est pas celui qui a eu le plus de mérite à l'invention qui en a tiré le plus « de profit, etc., etc.

La contracdition entre mon raisonnmeent et ma conclusion est donc loin d'exister. Elle a été créée intentionnellement par une citation tronquée.»

NÉCROLOGIE

Mort de M. Isidore Pierre.

Tous les chimistes éminents de la province meurent successivement. Baudrimont, un des professeurs les plus estimés de la Faculté des sciences de Bordeaux, a ouvert la marche. Puis Kuhlmann, le célèbre manufacturier de Lille, a suivi; et voici, en quelques semaines de distance, Bobierre, à Nantes, et Isidore Pierre, à Caen, qui disparaissent à leur tour.

Isidore Pierre était un chimiste de grande valeur; l'Académie le comptait au nombre de ses correspondants.

En général, les chimistes qui habitent la province sont naturellement conduits à s'occuper d'agriculture. C'est ainsi qu'Isidore Pierre qui, avant d'être nommé professeur dans une Faculté de province, avait fait preuve d'une aptitude toute particulière pour les problèmes de physique, se livra ensuite à des recherches suivies sur l'agriculture. Ses études comparées sur la culture des céréales, des plantes fourragères et industrielles; ses recherches expérimentales sur le développement du blé et sur la répartition, dans ses différentes parties, des éléments qui le constituent à diverses époques de la végétation, sont surtout appréciées. On lui doit encore des études théoriques et pratiques d'agronomie et de physiologie végétale sur divers sujets importants, un beau Mémoire sur les prairies artificielles et un travail considérable sur le colza.

Dans ces derniers temps, M. Isidore Pierre, aidé d'un collaborateur aussi habile que dévoué, M. Puchot, revint à ses études favorites de recherches physico-chimiques. Il fit une étude complète des produits de la distillation des alcools de fermentation. Ce travail. qu'il nous envoya au fur et à mesure de sa publication, et que nous avons publié *in extenso* dans le *Moniteur scientifique*, fait le plus grand honneur à ces deux chimistes et manquait à la science. C'est un travail qui restera et qui ne sera pas contesté. Dr Q.

PUBLICATIONS NOUVELLES

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS, RUE HAUTEFEUILLE, 19

Merveilles de la Nature. — Les Insectes, par A.-E. Brehm, édition par J. Kunckel d'Herculais, publiées en 200 livraisons à 10 centimes, ou 20 séries à 1 franc. — 1,500 dessins dans le texte, 40 planches sur papier teinté.

Nous venons de parcourir la quatrième série de cette belle publication; elle ne le cède en rien aux précédentes comme texte et comme gravures.

C'est un traité aussi soigné au fond que dans la forme; il est très-complet, et chaque insecte y est étudié de la façon la plus scrupuleuse et en même temps la plus claire pour les lecteurs peu initiés à l'histoire naturelle.

Nos lecteurs de la campagne, en se livrant à cette intéressante étude, pourront donner

à chacune de leurs promenades un but scientifique, en même temps qu'ils apprendront à préserver leurs récoltes, et parfois leurs personnes, des insectes nuisibles que souvent ils ne sauraient distinguer des insectes qui, au contraire, ne jouent qu'un rôle favorable dans le vaste mécanisme de l'univers.

LIBRAIRIE ADRIEN DELAHAYE ET E. LECROSNIER, ÉDITEURS, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, PARIS.

Formulaire thérapeutique, à l'usage des praticiens, contenant les notions et les formules relatives à l'emploi des médicaments, de l'électricité, des eaux minérales, de l'hydrothérapie, des climats et du régime, par J.-B. Fonssagrives, professeur de thérapeutique et de matière médicale à la Faculté de médecine de Montpellier. — 1 vol. in-18, avec figures intercalées dans le texte. — Prix : 4 francs ; cartonné, 4 fr. 50 c.

Notices biographiques sur les médaillons de la nouvelle École supérieure de pharmacie de Paris, par Edmond Dupuis, pharmacien de première classe, etc. — Prix : 2 francs.

Rapport sur les eaux thermales d'Aix (en Savoie) pendant l'année 1880. — Établissement thermal, considérations pratiques sur le mode d'emploi et sur l'action des eaux d'Aix et de Garlioz, par le docteur Blanc, in-8°, avec 2 planches. — Prix : 1 fr. 50 c.

Feuilles d'autopsie pour l'étude des localisations cérébrales (hospice de la Salpêtrière, M. le professeur Charcot), par le docteur P. Richer, deuxième édition, avec 16 figures. — Prix : 0 fr. 75 c.

FIN DU TOME XXIII DE LA COLLECTION, FORMANT LE TOME XI DE LA 3me SÉRIE.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

23535 Paris — Typographie de Vves RENOU, MAULDE et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES DANS LE TOME XXIII DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

FORMANT L'ANNÉE 1881

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

S

T

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

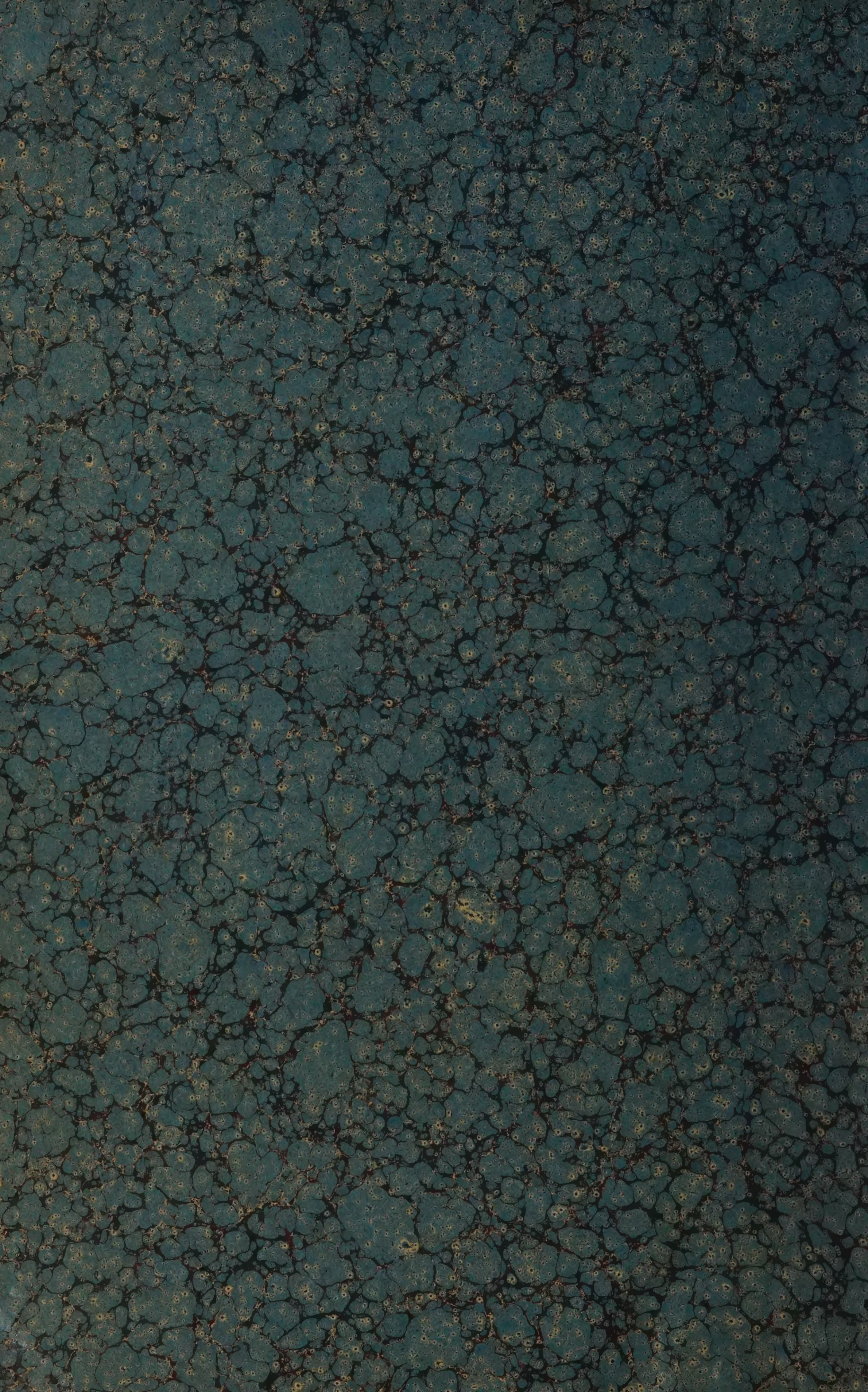
M

T

FIN

DES DEUX TABLES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1881

23535. PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE Vᵉˢ RENOU, MAULDE, ET COCK, RUE DE RIVOLI, 144.



GETTY CENTER LIBRARY
3 3125 00715 9003